AMMONOLYSEREAKTIONEN VON HALOGENIDEN DER ELEMENTE VANADIUM, NIOB UND TANTAL

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS-PETER FRANK
aus Forchheim/Oberfranken

1983

UNIV.
LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547603_0005

AMMONOLYSEREAKTIONEN VON HALOGENIDEN DER ELEMENTE VANADIUM, NIOB UND TANTAL

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS-PETER FRANK
aus Forchheim/Oberfranken

1983

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1983

Dekan:	Professor Dr. J. Strähle
1.Berichterstatter:	Professor Dr. J. Strähle
2.Berichterstatter:	Professor Dr. G. Pausewang

AMMONOLYSEREAKTIONEN VON HALOGENIDEN DER ELEMENTE VANADIUM, NIOB UND TANTAL

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS-PETER FRANK
aus Forchheim/Oberfranken

1983

Tag der mündlichen Prüfung: **24. Juni 1983**

Dekan:	Professor Dr. J. Strähle
1.Berichterstatter:	Professor Dr. J. Strähle
2.Berichterstatter:	Professor Dr. G. Pausewang

ABSTRACT

FRANK, KLAUS-PETER

AMMONOLYSEREAKTIONEN VON HALOGENIDEN DER ELEMENTE VANADIUM, NIOB UND TANTAL

Im System $TaBr_5/NH_4Br$ bildet sich der Nitrido-Komplex $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ in einer geordneten (Raumgruppe P4/mnc) und einer fehlgeordneten (Raumgruppe I4/mmm) Phase. Literaturangaben, nach denen TaNBr gebildet werden soll, wurden nicht bestätigt. Das Anion $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ ist durch eine lineare symmetrische Nitrido-Brücke Ta=N=Ta mit Ta-N-Doppelbindungen charakterisiert. Es hat die Symmetrie D_{4h}. Ausgehend von einem Dreimassenmodell und unter Zuhilfenahme der N^{15}-Verbindung werden die Brückenschwingungen ν_{as}-, ν_s- und δ-TaNTa den Frequenzen bei 985, 735 und 228 cm^{-1} zugeordnet. $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ zersetzt sich bei 575°C in Ta_3N_5.

Im System TaI_5/NH_4I ist die Bildung des Nitrido-Komplexes $Ta_2NI_{10}^{3-}$ wahrscheinlich.

$P(C_6H_5)_4TaCl_6$ und $P(C_6H_5)_4TaBr_6$ werden aus $P(C_6H_5)_4Cl/TaCl_5$ bzw. $P(C_6H_5)_4Br/TaBr_5$ dargestellt.

Im System $NbBr_5/NH_4Br$ werden zwei neue Verbindungen erhalten, und zwar einerseits im Temperaturbereich bis 350°C aufgrund einer Ammonolyse $(NH_4)[NbNBr_3]$, das analog zu $NbOCl_3$ eindimensionale, über Spitzen verknüpfte Doppeloktaeder-Ketten bildet, andererseits bei 500°C $(NH_4)_2NbBr_6$, das zu K_2PtCl_6 isotyp ist. Ab 650°C entsteht NbN.

Umsetzungen mit VCl_3 und NH_4Cl führen bei 400-450°C zu $(NH_4)_3V_2Cl_9$, einer zu $K_3W_2Cl_9$ isotypen Verbindung. Bis zur Bildungstemperatur des VN bei 600°C konnte keine Ammonolyse beobachtet werden, wohingegen sich im System VBr_3/NH_4Br eine Ammonolyse andeutet.

In der Kristallstruktur des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$, das durch gezielte Hydrolyse im System $TaBr_5/NH_4Br$ bei 400°C anfällt, findet man über Sauerstoff- und Brom-Atome eckenverknüpfte Oktaeder, die zu (100) parallele Schichten ausbilden. Die NH_4^+-Ionen liegen in der Ebene der axialen Brom-Atome.

UNIV. LEIDEN

dsenob

Da Doktorarbeiten erfahrungsgemäß eher zur bunten Gestaltung der Bücherregale als zum Durcharbeiten verwendet werden, soll der Ausspruch eines Satirikers durch Blättern im vorliegenden Heft zusammengesucht werden.
Damit kommt diese Arbeit vielleicht über das Stadium des nur Danksagungen- und Lebenslauf-Lesens hinaus.

Es bedeutet: a / b / c / d / e
Seite/Abschnitt/Zeile/Wort/Buchstabe

60/5/4/1/1-3:
14/3/13/9/1-3 3/3/12/5/5,6 29/1/3/2/7,4 134/1/1/3/4,5
99/1/5/2/3-5
141/-/[17]/K.=?/-
144/-/[69]/3.Autor(Nachname)/1,2 145/-/[102]/Nachname/2,3
143/-/[64]/2.Autor(Vor- und Nachname)/5,4,3
142/-/[32]/2.Autor(Nachname)/6 146/-/[117]/1.Autor(Nachname)/5

101/1/1/2/1-3 31/2/5/8/1-5
14/2/9/6/3-5 80/4/1/6/4,5,7
30/1/2/5/1-5
7/4/2/6/1,7,12,3,8 24/1/8/1/3,9,19,20,5,2,24
56/2/10/7/1-4 3/3/1/5/1-3 91/2/10/5/1,2,14 ,

63/2/1/5/1-3 17/3/2/4/1,2,9,7,6
140/2/3/2/1-3 80/4/2/6/10,9 ,

26/1/4/9/1-3 56/2/8/1/1,7,12,3,8
83/1/3/5/1-3 10/6/2/4/2-4,6 41/4/7/7/1-4
68/2/8/7/11 10/3/2/6/2-11 114/1/2/1/1-6 .

5/2/9/5/1,13,2,9 24/2/10/3/1-3
1/1/5/5/1-3 71/1/1/8/1,8 83/3/5/5/15,4,11 ,

90/4/6/2/1-6 92/3/5/3/1-3 32/1/6/2/1-4
66/1/1/6/1-5 81/1/1/1/1,7 97/4/7/3/1-3
119/1/4/3/1,2 5/2/2/7/1,2
99/1/2/2/1-4 36/1/1/5/7,8 .

Herrn Professor Dr.

Joachim S t r ä h l e

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und seinen stets hilfreichen Rat sehr herzlich danken.

Allen, die mir während der Anfertigung vorliegender Doktorarbeit in irgendeiner Weise halfen und mich trotz meiner Hektik - besonders vor meiner Mittel- und Südamerika-Reise - ertrugen, möchte ich sehr herzlich danken.

Besonders danke ich Frau R.Hüpper für die Aufnahme der GUINIER-Röntgendiagramme und die Anfertigung der Abbildungen.

Herrn Professor Dr. J.Weidlein (Universität Stuttgart) danke ich für die mit mir geführten Gespräche über schwingungsspektroskopische Probleme, Herrn Professor Dr. H.Homborg (Universität Kiel) für die Aufnahme von Raman-Spektren.

Für die experimentelle Mithilfe bei Teilen dieser Arbeit danke ich meinen ehemaligen Praktikanten: Frau G.Rilling, Herrn H.Grünwald, Frau M.Singhofer, Herrn A.Bruns, Herrn W.Knapp, Frau M.Linss, Frau R.Krösa, Herrn E.Feurer und Herrn B.Vogler.

Ferner gilt mein Dank Herrn G.Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren, sowie Herrn H.J.Wurmstich für die Durchführung der C,H,N-Analysen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise gefördert. Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung und ein Promotionsstipendium.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A)	E I N L E I T U N G	1
B)	A L L G E M E I N E R T E I L	5
1.	Das System $TaBr_5/NH_4Br$	5
1.1.	Vorbemerkungen	5
1.2.	Ammonium-Decabromo-μ-nitrido-ditantalat(V) - $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(geordnet)	6
1.2.1.	Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)	6
1.2.2.	Thermische Zersetzung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) .	10
1.2.3.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) - Versuche mit N^{15}-dotiertem NH_4Br	11
1.3.	Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) . .	29
1.3.1.	Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)	29
1.3.2.	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)	30
1.3.3.	Diskussion der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)	36
1.4.	Vergleich von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) mit $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)	42
1.5.	Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) . .	43
1.5.1.	Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)	43
1.5.2.	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)	44
1.6.	Diskussion der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) und Vergleich mit der geordneten Modifikation	48

Seite

1.7. Neue Hexahalogenokomplexe und ihre Bedeutung 49

2. Das System TaI_5/NH_4I 52
2.1. Vorbemerkungen 52
2.2. Umsetzungen zwischen TaI_5 und NH_4I - Schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen 52

3. Das System $NbBr_5/NH_4Br$ 56
3.1. Vorbemerkungen 56
3.2. Ammonium-Tribromonitridoniobat(V) - $(NH_4)[NbNBr_3]$ 56
3.2.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)[NbNBr_3]$ - IR/FIR-Spektren und quantitative Analyse 56
3.2.2. Kristallisationsversuche - Strukturvorschlag für $(NH_4)[NbNBr_3]$ 59
3.3. Diammonium-Hexabromoniobat(IV) - $(NH_4)_2NbBr_6$ 61
3.3.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)_2NbBr_6$ 61
3.3.2. Bestimmung und Beschreibung der Struktur von $(NH_4)_2NbBr_6$ 62
3.3.3. Magnetische Messung von $(NH_4)_2NbBr_6$ 66
3.4. Thermische Zersetzung von $(NH_4)[NbNBr_3]$ und $(NH_4)_2NbBr_6$ 71
3.5. Schlußbemerkungen 72

4. Das System VCl_3/NH_4Cl 73
4.1. Vorbemerkungen 73
4.2. Triammonium-Nonachlorodivanadat(III) - $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 74
4.2.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 74

Seite

4.2.2. IR/FIR-Spektren von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 74
4.2.3. Magnetische Messung von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 77
4.3. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 80
4.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 80
4.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 82
4.3.3. Diskussion der Struktur von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ . . . 86
4.4. Schlußbemerkungen 91
4.5. Das System VBr_3/NH_4Br 92

C) Untersuchungen an Diammonium-Pentaoxo-heptabromo-tritantalat(V) - $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$. 94

1. Vorbemerkungen 94
2. Darstellung des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ 95
3. IR/FIR-Spektren von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ 95
4. Strukturbestimmung von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ 99
4.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ 99
4.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ 100
4.3. Diskussion der Struktur von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$. 106

D) E X P E R I M E N T E L L E R T E I L . . 116

1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente . 116
2. Ausgangsverbindungen 116
2.1. Metallhalogenide - $TaBr_5$, $TaCl_5$, $NbBr_5$ und VBr_3 116
2.2. Tantal(V)-iodid - TaI_5 117
2.3. Sonstige verwendete Substanzen 117
3. Darstellungsmethoden 117
3.1. Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und (fg) . 117
3.2. Darstellung des $(NH_4)[NbNBr_3]$ 118
3.3. Darstellung des $(NH_4)_2NbBr_6$ 118

Seite

3.4. Darstellung des $(NH_4)_3V_2Cl_9$ 118
3.5. Darstellung des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ 119
3.6. Darstellung des $P(C_6H_5)_4TaCl_6$ und $P(C_6H_5)_4TaBr_6$ 119
3.7. Reaktionen zwischen TaI_5/NH_4I und VBr_3/NH_4Br 120
4. Analysenmethoden 120
4.1. Tantal- und Niobanalysen 120
4.2. Brom- und Chloranalysen 120
4.3. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen 121
5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen 121
5.1. IR- und FIR-Spektren 121
5.2. Magnetische Messungen 121
5.3. GUINIER-Röntgendiagramme 122
5.4. Heiz-GUINIER-Röntgendiagramme 123
5.5. Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen 123
6. GUINIER-Röntgendiagramme 124
7. $F_o - F_c$ - Tabellen 134
8. Verwendete Rechenprogramme 134

E) Z U S A M M E N F A S S U N G 137

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S . . . 141

A) EINLEITUNG

Der Stickstoff bietet viele Möglichkeiten, mit Metallen Verbindungen einzugehen. Man kennt u.a. Nitrido-, Nitren-, Imido-, Amido-, Ammin- und Azido-Komplexe sowie verschiedene Arten von Nitriden, in denen der Stickstoff zum Metall ionische, kovalente oder metallische Bindungen eingeht [1]. Aus der Vielfalt dieser Verbindungen werden in der folgenden Übersicht einige charakteristische Beispiele der im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtigen Elemente der V. Nebengruppe - Vanadium, Niob und Tantal - herausgegriffen.

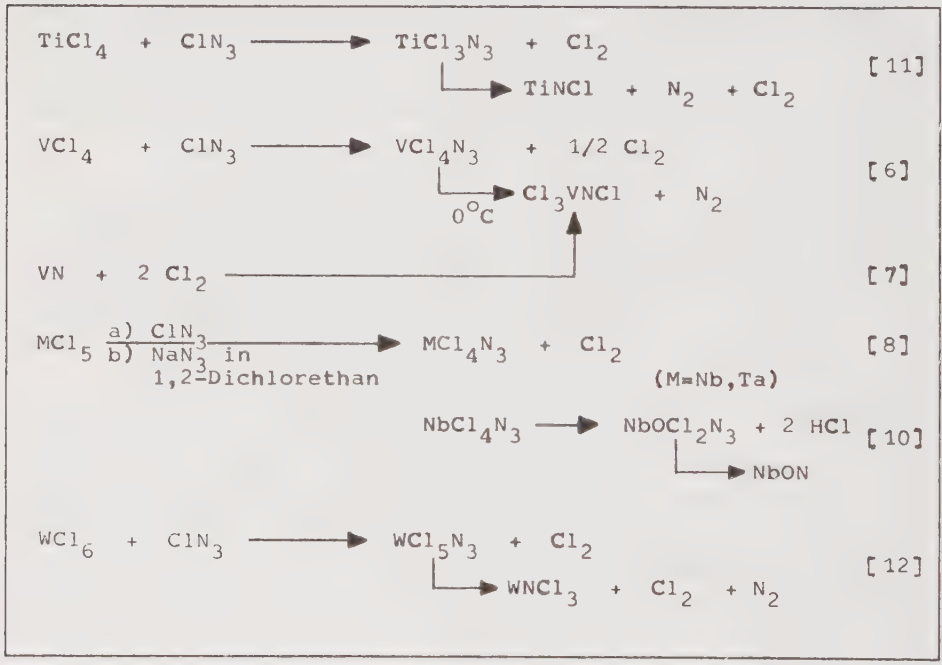
Unter den möglichen Synthesen dieser Verbindungen ist als erste die direkte Nitridierung von Metallen mit N_2 bzw. NH_3 zu erwähnen. Häufig werden jedoch vorteilhafter die Metalloxide mit NH_3 umgesetzt. Es entstehen so Nitride der Zusammensetzung MN, M_2N, M_3N_5, M_4N_5, M_5N_6 u.a. [2-5].

Bei der Reaktion zwischen Metallchloriden und Aziden, wie z.B. ClN_3 [6,8] und NaN_3 [9], bilden sich zunächst Metallchloridmonoazide, die je nach Stabilität schon bei Zimmertemperatur zerfallen oder sich bei erhöhter Temperatur thermisch zersetzen lassen [6,8,10]. Als Ergebnis dieses Abbaus liegen dann Metallchloridnitride [11,12] oder Metall-Nitren-Komplexe [6,13-16] vor. Beim Niob entsteht nach einer kontrollierten Hydrolyse über $NbOCl_2N_3$ das Metalloxidnitrid NbON [10]. Einige ausgewählte Reaktionen dieses Typs sind in Tab.1 zusammengestellt.

Umsetzungen mit Stickstofftrichlorid haben z.B. im Falle von $MoCl_5$ und $ReCl_5$ zu Nitridchloriden, wie $MoNCl_3$ [17] und $ReNCl_3$ [18], geführt. Die Reaktion verläuft über Zwischenstufen unter Abspaltung von Cl_2. Versuche von WEISHAUPT [10], analoge Verbindungen aus $TaCl_5$ bzw. $NbCl_5$ und NCl_3 zu synthetisieren, zeigten, daß Nitridhalogenide von Tantal und Niob auf diese Weise nicht zugänglich sind.

Reaktionen zwischen Metallhalogeniden, wie z.B. VCl_4 [19], $MoCl_5$ [20] und WCl_6 [21] und Phenyl- bzw. Tolylazid sind erst kürzlich untersucht worden. Sie führen zu Nitrenkomplexen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen.

Tab. 1: Bildung und Zersetzung der Metallchloridmonoazide



Auch Ammonolysereaktionen mit Ammoniak liefern Metall-Stickstoff-Verbindungen. In vielen Fällen ist es jedoch einfacher, mit Ammoniumsalzen umzusetzen. Der Reaktionspartner ist in diesem Falle das entsprechende Metallhalogenid. Über die Systeme Niob- bzw. Tantalpentahalogenid und Ammoniumsalz wurden bereits mehrere Arbeiten durchgeführt [22-24]. Insbesondere wurden die Systeme: NH_4F-TaF_5, NH_4F-NbF_5, NH_4Cl-$TaCl_5$ und NH_4Cl-$NbCl_5$ untersucht.

Die einzigen Arbeiten über die Reaktionen der Fluoride von Niob und Tantal wurden von VON DÖHREN und BODE [25,26] sowie von FUNK und BÖHLAND [27] durchgeführt. Die Umsetzungen von NH_4F und NbF_5 bzw. TaF_5 lieferten neben NH_4NbF_6 bzw. NH_4TaF_6 auch die Heptafluorometallate. Nach FUNK und BÖHLAND entsteht aus $(NH_4)_2TaF_7$ im NH_3-Strom bei höherer Temperatur Ta_3N_5. WÜSTEFELD und STRÄHLE konnten außerdem kürzlich zeigen, daß die Ammonolyse von $(NH_4)_2TaF_7$ auf $TaNF_2$ führt [28].

Sämtliche Arbeiten über TaF_8^{3-} [29,30] nehmen Bezug auf die Arbeit von BALKE, der TaF_8^{3-}-Ionen in flußsauren Lösungen von NaF und TaF_5 erhielt [31].

Über interessante Ammonolysereaktionen in den Systemen Metallhalogenid/Ammoniumhalogenid berichtete vor mehreren Jahren eine sowjetische Autorengruppe in einer größeren Zahl von Publikationen. Bei der Reaktion von Tantalpentachlorid mit NH_4Cl erhielten sie nach ihren Angaben fünf Verbindungen: $TaNCl_2$ - Tantalnitriddichlorid [32], $TaCl_3NH$ - Tantalimidtrichlorid [33], $Ta(NH_2)_2Cl_3$ - Tantaldiamidtrichlorid [32], Ta_2N_3Cl - Ditantaltrinitridchlorid [32] und $TaCl_4NH_2$ - Tantalamidtetrachlorid [34]. Zwei der aufgeführten Metall-Stickstoff-Verbindungen sollen nach diesen Autoren auch bei der entsprechenden Umsetzung mit $NbCl_5$ auftreten, und zwar das Niobnitriddichlorid $NbNCl_2$ [35] und das Niobimidtrichlorid $Nb(NH)Cl_3$ [36].

Weitere Arbeiten stammen von MOROZOV und TOPYGIN [37] und BAGNALL und BROWN [38].

In einer sorgfältigen Untersuchung hat WEISHAUPT versucht, die Verbindungen der sowjetischen Autoren nach deren Angaben zu reproduzieren. Dabei zeigte sich, daß keine der beschriebenen Verbindungen erhalten werden konnte. Vielmehr entstehen bei Umsetzung von $NbCl_5$ bzw. $TaCl_5$ mit NH_4Cl in abgeschmolzenen Glasampullen zunächst die Salze NH_4NbCl_6 bzw. NH_4TaCl_6 [38,39]. Arbeiten von HENKE, BUSCHMANN und

BÄRNIGHAUSEN [40] sowie von WEISHAUPT [39] beweisen die Isotypie dieser beiden Verbindungen mit NH_4SbCl_6 , welches einen neuen Strukturtyp der Verbindungen $A(I)M(V)Cl_6$ darstellt [41]. Die thermische Zersetzung dieser Verbindungen liefert oberhalb 600°C Ta_3N_5 [42-44], ab 850°C Ta_4N_5 + Ta_5N_6 [44,45], über 1100°C schließlich TaN [46] und Ta_2N [47]. Im System NH_4Cl-$NbCl_5$ wird ab 500°C $(NH_4)_2NbCl_6$ gefunden [39], das sich bei 700°C in NbN zersetzt [2].

Über das System NH_4Br-$TaBr_5$ liegt von der bereits erwähnten sowjetischen Arbeitsgruppe eine weitere Publikation vor [48]. GLUSHKOVA, ERSHOVA und BUSLAEV berichten über die Existenz der Verbindung TaNBr, die gemäß (1) entstehen soll:

(1) $TaBr_5 + NH_4Br \longrightarrow TaBr_4(NH_3) \longrightarrow TaNBr + 4\ HBr + 1/2\ Br_2$

Unsere eigenen präparativen Untersuchungen im selben System führten auf eine Reihe bisher unbekannter Substanzen [49]. Die Verbindungen $TaBr_4(NH_3)$ und TaNBr wurden dabei jedoch nicht aufgefunden.

Ziel dieser vorliegenden Arbeit sollte es nun sein, ausgehend von den Ergebnissen eigener Vorarbeiten [49], Metallnitridhalogenide aus Ammoniumhalogeniden und den entsprechenden Metallhalogeniden der V. Nebengruppe zu synthetisieren. Die Ammonolyse sollte dabei als Festkörperreaktion in abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt werden.

Besondere Bedeutung kam dabei auch den Umsetzungen mit Vanadiumhalogeniden zu, da außer den Versuchen von WEISHAUPT mit VCl_4, die zu $(NH_4)_2VCl_6$ führten [10], und von MACK mit VCl_3, die $(NH_4)_3VCl_6$ liefern [50], keine weiteren Ergebnisse bekannt sind.

B) ALLGEMEINER TEIL

1. Das System $TaBr_5/NH_4Br$

1.1. Vorbemerkungen

Die Tantalpentahalogenide TaX_5 (X = F, Cl, Br, I) können aufgrund ihrer Elektrophilie als Lewissäuren eingesetzt werden. Diese Eigenschaft, die vom Fluor zum Iod stark abnimmt, befähigt sie, Additionsverbindungen einzugehen. Für eine nucleophile Addition können als Reaktionspartner z.B. die Halogenide in Form der Ammoniumsalze gewählt werden.

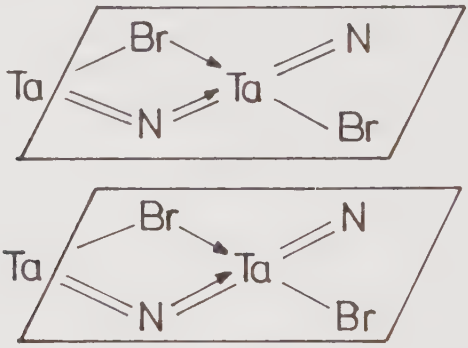
Anhand der bisher erhaltenen Komplexanionen TaF_6^-, TaF_7^{2-} und TaF_8^{3-} wird die starke Affinität des TaF_5 zum Fluorid ersichtlich. Alle drei Komplexionen entstehen entweder durch Kristallisation aus einer Lösung des Ammonium- und Tantalfluorids in wasserfreier Flußsäure oder durch direkte Umsetzung der Fluoride bei höheren Temperaturen [25,26,51-53]. Beim Übergang zum Chlorid wird aufgrund der niedrigeren Affinität des $TaCl_5$ zum Chlorid und aufgrund sterischer Verhältnisse nur noch das Hexachloroanion $TaCl_6^-$ erhalten. Die Darstellung gelingt im abgeschlossenen System mit $TaCl_5$ und NH_4Cl [10]. Hexahalogenokomplexe des Broms und des Iods sind bisher nur mit Tetraalkylammoniumhalogeniden zugänglich [54, 55], wobei in Lösung mit Acetonitril oder in Mischungen aus Aceton/Chloroform gearbeitet wird. Man erhält die Komplexe NEt_4TaBr_6, NMe_4TaBr_6 und NEt_4TaI_6. Die entsprechenden Ammoniumsalze sind bisher unbekannt. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, geben GLUSHKOVA, ERSHOVA und BUSLAEV an, daß sie durch die Reaktion zwischen $TaBr_5$ und NH_4Br in einem offenen System TaNBr gemäß (2) und (3) erhalten haben [48]. Abb. 1 zeigt den von den Autoren für TaNBr angegebenen Strukturvorschlag.

(2) $TaBr_5 + NH_4Br \xrightarrow{325\,^oC} TaBr_4(NH_3) + HBr + 1/2\ Br_2$

(3) $TaBr_4(NH_3) \xrightarrow{400\,^oC} TaNBr + 3\ HBr$

Im folgenden wird gezeigt, daß die Ergebnisse der sowjetischen Autoren von uns nicht bestätigt werden konnten. Bei Anwendung der Bedingungen, die von den Autoren zur Darstellung von TaNBr angegeben werden, erhielten wir stets $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$, über dessen Eigenschaften und Kristallstruktur nachfolgend berichtet wird.

Abb. 1: Postulierte Struktur von TaNBr nach [48]



1.2. Ammonium-Decabromo-μ-nitrido-ditantalat(V)- $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (geordnet) (x)

1.2.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)

Die Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ gelang unter strengem Feuchtigkeitsausschluß aus $TaBr_5$ und NH_4Br auf zwei Wegen:

a) im offenen Reaktionssystem bei Normaldruck analog den Angaben von GLUSHKOVA et al. [48]
b) in Glasampullen, die unter Vakuum abgeschmolzen wurden.

(x) Im folgenden wird für "(geordnet)" die Abkürzung "(g)", für "(fehlgeordnet)" "(fg)" verwendet.

In beiden Fällen wurde $TaBr_5$, im trockenen Br_2-Strom frisch sublimiert, mit überschüssigem, im Vakuum getrockneten, NH_4Br umgesetzt. Die im Vakuum abgeschmolzenen Glasampullen wurden nach Ablauf der Reaktion teilweise aus dem Ofen herausgezogen, um NH_4Br, welches nicht reagiert hatte, im kälteren Teil zu kondensieren. Die Untersuchungen ergaben in jedem Fall, daß eine Reaktion erst oberhalb 375°C eintritt. Eine röntgenographische Kontrolle der Produkte zeigte unterhalb dieser Temperatur jeweils die unveränderten Ausgangskomponenten. Die von den sowjetischen Autoren angegebene Reaktionstemperatur von 325°C erscheint uns daher nicht zutreffend. Allerdings erfolgt unterhalb 375°C leicht Hydrolyse, sofern nicht auf strengen Feuchtigkeitsausschluß geachtet wird.

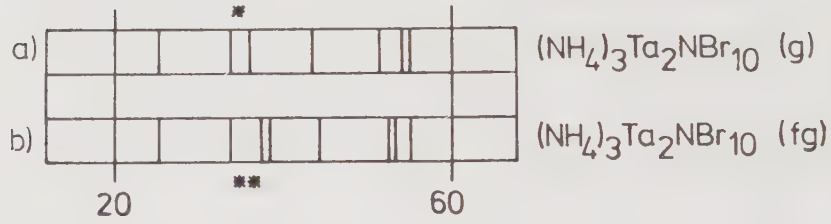
Die nach Methode a) im offenen System bei 375°C erhaltenen Produkte waren stets schlecht kristallisiert. Außerdem war der Stoffumsatz unvollständig, da sowohl NH_4Br als auch $TaBr_5$ leicht absublimieren. Es mußte daher jeweils noch eine Nachbehandlung in einer abgeschmolzenen Glasampulle angeschlossen werden. Diese Erkenntnis war Anlaß, alle weiteren Synthesen im abgeschlossenen System durchzuführen. Hierbei ergibt sich zusätzlich der Vorteil, daß Einkristalle erhalten werden. Die Umsetzung erfolgt gemäß (4) und führt zu $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$.

(4) $2\ TaBr_5 + 4\ NH_4Br \longrightarrow (NH_4)_3Ta_2NBr_{10} + 4\ HBr$

Dieses Ergebnis wurde auch durch eine quantitative Analyse bestätigt, die ein Atomverhältnis von Ta:Br:N:H = 1:5:2:8 lieferte (s. Kap. D 3.1.).

Bei der mehrmaligen Wiederholung der Versuche ergaben sich häufig in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur Unterschiede in den Röntgen-GUINIER-Aufnahmen. Dieser Unterschied war im Bereich $30° \leqq 4\theta \leqq 40°$C am deutlichsten sichtbar. Ausschnitte aus beiden Filmen sind in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 2: GUINIER-Film-Ausschnitte von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ [(fg) und (g)] mit 4θ- und $\sin^2\theta$-Werten der x-Reflexe im Bereich $30^\circ \leqq 4\theta \leqq 40^\circ C$



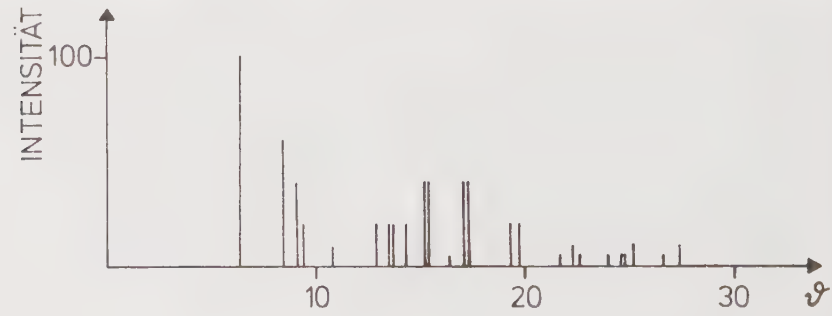
4θ : a) 34,37 - 36,91 $\quad\quad$ $\sin^2\theta$: a) 0,02233 - 0,02572
b) 34,13 - 37,51 $\quad\quad$ b) 0,02201 - 0,02654

Es wird später gezeigt werden, daß als Ursache für diese Unterschiede im Beugungsdiagramm eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ angenommen werden kann.

Das schematische GUINIER-Diagramm des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) zeigt Abb. 3. Folgende Übersicht gibt den beobachteten Existenzbereich der beiden Phasen wieder:

$T<375^\circ C$	keine Reaktion
$375^\circ \leqq T \leqq 399^\circ C$	$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) - metastabil (x)
$400^\circ \leqq T$	$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) - stabil

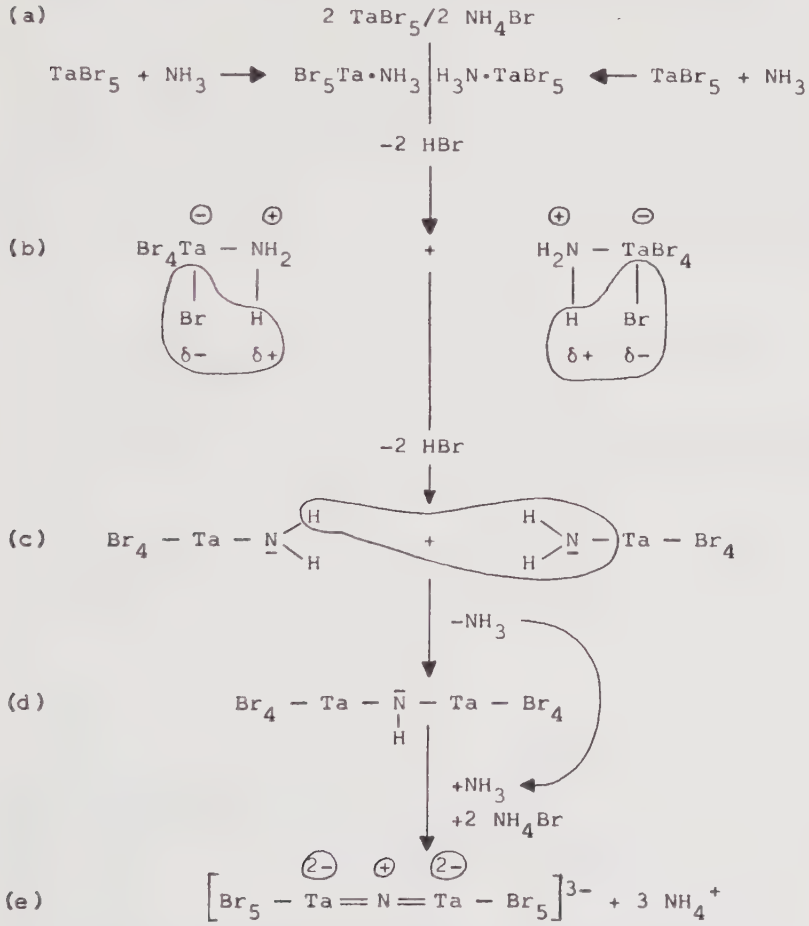
Abb. 3: Schematisches GUINIER-Röntgendiagramm von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$



(x) wird in 1.5. behandelt

Optimal für die Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ war ein achtfacher molarer Überschuß von NH_4Br und eine Reaktionstemperatur von 400°C, die mehrere Tage aufrechterhalten wurde.

Folgender Mechanismus wird vorgeschlagen:



In Stufe (a) reagiert zunächst das im Gleichgewicht vorhandene NH_3 als Lewis-Base. NH_3 und $TaBr_5$ bilden über (b) unter Abspaltung von HBr das Amid. In der anschließenden Kondensation

((c)) bildet sich unter Abspaltung von NH_3 das Imid (d). Dieses ist eine schwächere Base als Ammoniak, so daß sich nach Übergang des Protons das Nitrid (e) bilden kann.

$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) ist eine gelbgrüne Substanz, die an feuchter Luft rasch hydrolysiert (siehe Kap.B 1.2.3./S.27). Die Messung der magnetischen Eigenschaften zwischen -180°C und 15°C ergab, daß die Verbindung diamagnetisch ist ($\chi_{mol} = -3{,}56 \cdot 10^{-3} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1}$).

Das von den sowjetischen Autoren postulierte TaNBr wird ebenfalls als gelbgrüne, diamagnetische Substanz beschrieben. Allerdings sollte für eine Verbindung des vierwertigen Tantals paramagnetisches Verhalten oder eine antiferromagnetische Kopplung der freien Elektronen erwartet werden.

1.2.2. Thermische Zersetzung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)

Zunächst wurde versucht, eine Umwandlung zwischen fehlgeordneter und geordneter Phase mittels eines Hochtemperatur-GUINIER-Diagramms zu beobachten. Durch eine Überlagerung der Linien im Bereich zwischen 374° und 390°C konnte der Umwandlungspunkt nicht exakt angegeben werden. Er ergab sich jedoch aus einem Vergleich von GUINIER-Röntgenfilmen, die nach dem Tempern bei 390°C (≡ (fg)) und 400°C (≡ (g)) aufgenommen wurden, und ist bei 390°C anzusetzen.

Unterhalb dieser Temperatur bildet sich bei der Synthese die fehlgeordnete Verbindung als metastabile Phase. Erhitzt man über 390°C, so erfolgt Umwandlung in die stabile geordnete Modifikation. Eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung, die bei noch höherer Temperatur zu erwarten wäre, wird nicht beobachtet.

$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) ist bis zu einer Temperatur von 575°C thermisch beständig. Hier zersetzt es sich unter Abgabe von HBr gemäß (5) in das rote, bereits bekannte Ta_3N_5 [42-44].

(5) $3\ (NH_4)_3Ta_2NBr_{10} \xrightarrow{575^{\circ}C} 2\ Ta_3N_5 + 28\ HBr + 2\ NH_4Br$

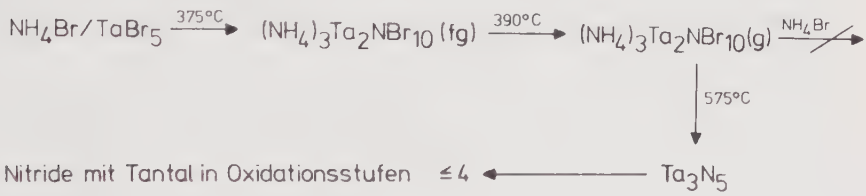
Die genaue Temperaturangabe gelang durch sukzessives Tempern der Substanz in $5^{\circ}C$-Schritten in abgeschmolzenen Ampullen.

Weitere Ammonolyseprodukte, die als Zwischenstufen bei der Bildung von Ta_3N_5 denkbar sind, konnten zwischen 375° und $575^{\circ}C$ auch bei weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden.

Die hydrolytische Zersetzung liefert Oxidhydrate, die beim Glühen in Ta_2O_5 übergehen.

Es soll außerdem noch erwähnt werden, daß man durch gezielte Hydrolyse im System $TaBr_5/NH_4Br$ das Oxidbromid $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ erhalten kann (s.Kap. C).

Abb. 4: Zusammenhänge im System $TaBr_5/NH_4Br$



1.2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ - Versuche mit N^{15}-dotiertem NH_4Br

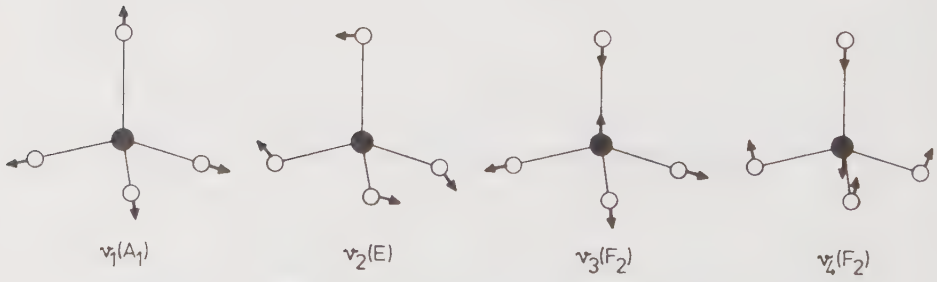
In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse (B 1.3.) kann man im Schwingungsspektrum des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ die Absorption der NH_4^+-Kationen und $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Anionen beobachten.

Da sich das $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ im Laserstrahl trotz Rotation der Probe rasch zersetzte, wurde das Raman-Spektrum nur im Bereich der Schwingungen des $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Ions registriert.

a) Schwingungen des NH_4^+-Ions

Das NH_4^+-Ion zeigt bei regulärer Tetraedersymmetrie vier Normalschwingungen, die nach HERZBERG [56] mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 bezeichnet werden. Dabei handelt es sich bei ν_1 um die symmetrische N-H-Valenzschwingung in der Rasse A_1, bei ν_2 um die symmetrische Deformationsschwingung in der Rasse E, ν_3 ist die asymmetrische N-H-Valenzschwingung in der Rasse F_2 und ν_4 die asymmetrische Deformationsschwingung ebenfalls in der Rasse F_2. Alle Schwingungen (Abb.5) sind im freien Ion Raman-aktiv, ν_3 und ν_4 auch IR-aktiv. Dieser Umstand kann sich jedoch ändern, wenn das NH_4^+-Ion Bestandteil eines Kristallgitters ist. Ausdruck dafür ist häufig eine Verschiebung der Bandenlagen nach niederen Wellenzahlen. Im Extremfall können bei einer Erniedrigung der Lagesymmetrie sogar die im freien Ion IR-verbotenen Schwingungen ν_1 und ν_2 IR-aktiv werden. Abb. 6 zeigt das IR-Spektrum des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$, Tab. 2 die zugehörigen Zuordnungen.

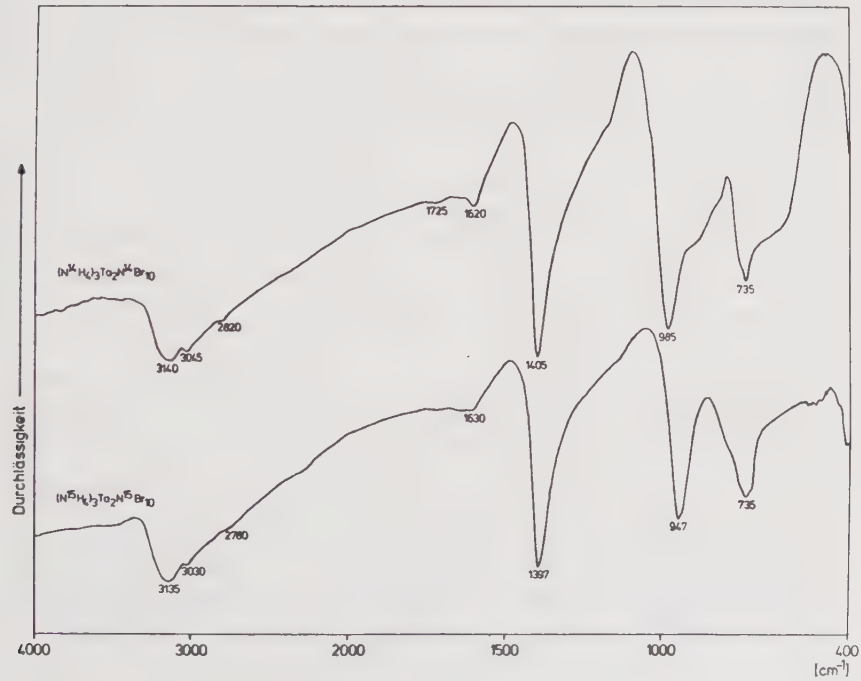
Abb. 5: Valenz- und Deformationsschwingungen des NH_4^+-Ions



In Übereinstimmung mit Literaturwerten [57] entspricht die Frequenzfolge 3140 cm^{-1} der ν_3 ($F_2/\nu_{as}NH_4^+$)-Schwingung, die bei 1405 cm^{-1} der ν_4 ($F_2/\delta_{as}NH_4^+$)-Schwingung. Die restlichen Schwingungen können nicht den Grundschwingungen des freien NH_4^+-Ions zugeordnet werden.

Arbeiten von HORNIG et al. [58,59] über NH_4^+-Schwingungen in NH_4Cl und NH_4Br zeigen noch zusätzliche Banden. Diese resultieren z.T. aus Kombinationsschwingungen der Schwingungen ν_1 bis ν_4. Die Bande bei 3045 cm^{-1} kann zum einen einer $\nu_2+\nu_4$-Kombinationsschwingung zugeordnet werden, zum anderen der $\nu_3(F_2)$-Schwingung des NH_4^+-Ions in der Koordinationszahl 8 (s. B 1.3.3.) [61]. Die Absorption bei 2820 cm^{-1} stellt den Oberton $2\nu_4$ dar [60].

Abb.6: IR-Spektren von a) $(N^{14}H_4)_3Ta_2N^{14}Br_{10}(g)$
b) $(N^{15}H_4)_3Ta_2N^{15}Br_{10}(g)$ (in KBr)



Bis auf die Schwingungen bei 985 cm^{-1} und 735 cm^{-1}, die in b) behandelt werden, bleiben nur noch diejenigen bei 1725 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} offen.

M.EPPLE hat sich in seiner Dissertation u.a. mit der Frage der Wechselwirkungen des NH_4^+-Ions in seiner Kristallumgebung beschäftigt [61]. Dabei spielten Kombinationen zwischen Gitterschwingungen und der ν_4 (F_2)-Schwingung ebenfalls eine Rolle. Zwei dieser Kombinationen liegen auf der Frequenzlage der ν_2 (E)-Schwingung. In diesem Fall der "zufälligen Entartung", d.h. wenn verschiedene Schwingungsformen zufällig dieselbe Energie besitzen, kann Fermi-Resonanz das Auftreten der sonst nur im Raman erlaubten ν_2 (E)-Schwingung verursachen [60]. Als Folge davon tritt eine Aufspaltung mit Verschiebung nach höheren und tieferen Frequenzen zu gleichen Teilen auf. Die Zuordnung der beiden Frequenzen des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) bei 1620 cm^{-1} und 1725 cm^{-1} kann durch Vergleich mit $(NH_4)_2SnCl_6$ getroffen werden. Da beide Substanzen verschiedenen Strukturtypen angehören, ist dies zunächst nicht einleuchtend. Man findet jedoch im $(NH_4)_2SnCl_6$ eine NH_4^+-Ionen-Umgebung, die der im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) entspricht, und zwar in bezug auf die Koordinationszahl und den Abstand zu Halogenatomen [61,62], wie Tab. 3 verdeutlicht.

Nach SIEBERT liegt die ν_2 (E)-Schwingung des $(NH_4)_2SnCl_6$ im Raman-Spektrum bei 1670 cm^{-1}. M.EPPLE fand im IR-Spektrum eine Frequenz von 1610 cm^{-1} [61]. Bezogen auf 1670 cm^{-1} entspräche das im Vergleich mit den beiden Werten von 1620 cm^{-1} und 1725 cm^{-1} einer Verschiebung der ν_2 (E)-Schwingung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) um 50 cm^{-1} nach 1620 cm^{-1} und der Kombination ν_4 (F_2)-Gitterschwingung um 45 cm^{-1} nach 1725 cm^{-1}. Es besteht damit auch fast Übereinstimmung in der endgültigen Lage der ν_2 (E)-Schwingungen von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und $(NH_4)_2SnCl_6$ (siehe Tab.3). Die Bande bei 1725 cm^{-1} kann jedoch auch einer Kombinationsschwingung der in b) behandelten ν_{as}TaNTa- und δ-TaNTa-Schwingungen zugeordnet werden. Dies umso mehr, als von EPPLE eine Schwingung dieser Frequenz nicht beobachtet wurde.

Tab. 2: Schwingungsspektrum des $(N^{14}H_4)_3Ta_2N^{14}Br_{10}(g)$ und $(N^{15}H_4)_3Ta_2N^{15}Br_{10}(g)$ sowie Änderungen der Schwingungsfrequenzen [in cm^{-1}] beim Übergang vom N^{14}- zum N^{15}-Produkt (in Klammern Vergleichswerte nach NAKAMOTO [57])

Zuordnung	Rasse	$(N^{14}H_4)_3Ta_2N^{14}Br_{10}(g)$ IR	R	$(N^{15}H_4)_3Ta_2N^{15}Br_{10}(g)$ IR	R
ν_3	F_2	3140(3145) sst	-	3135(3137) sst	-
$\nu_2+\nu_4$, ν_3 x)	-	3045 s (Schulter)	-	3030 s (Schulter)	-
$2\nu_4$	-	2820 s (Schulter)	-	2780 s (Schulter)	-
$\delta+\nu_{as}TaNTa$	-	1725 s (Schulter)	-	-	-
ν_2	E	1620 m	-	1620 m	-
ν_4	F_2	1405(1400) sst	-	1397(1399) sst	-
$\nu_{as}(TaNTa)$	Σ_u^+	985 st	-	947 st	-
$\delta TaNTa$	π_u	735 mst	-	735 mst	-
$2\nu TaBr_{ax}$	-	249 s (Schulter)	-	-	-
$\nu_s TaBr_2$	B_1	-	251 s	-	-
$\nu_s TaNTa$	Σ_g^+	-	228 mst	-	228 mst
$\nu_{as}TaBr_4$	E	208 } st	208 m (breit)	-	-
$\nu_s TaBr_4$	A_1	202 }	-	-	-
$\nu TaBr_{ax}$	A_1	153 sst	-	-	-
-	-	-	100 s	-	-

Fortsetzung Tab. 2:

Zuordnung	Rasse	$(N^{14}H_4)_3Ta_2N^{14}Br_{10}(g)$	
		IR	R
-	-	98 sst	-
-	-	86 s (Schulter)	-
-	-	75 s (Schulter)	-
-	-	-	50 s

s = schwach m = mittel st = stark sst = sehr stark

x) NH_4^+-Ion in der Koordinationszahl 8.

Beim $(N^{15}H_4)_3Ta_2N^{15}Br_{10}(g)$ wurden keine Schwingungen unterhalb 100 cm^{-1} mehr registriert.

Die Richtigkeit der Zuordnung für die Bande bei 1620 cm^{-1} als $\nu_2(E)$-Schwingung steht auch im Einklang mit der Strukturbestimmung. $NH_4(1)$ sitzt auf der Punktlage 2b mit der Punktsymmetrie $4/m(C_{4h})$, $NH_4(2)$ auf der Punktlage 4d mit der Punktsymmetrie 222 (D_2) (Tab. 13 und [74]). Nur letztere von beiden ist mit der T_d-Symmetrie des NH_4^+-Ions verträglich. Folge davon ist eine für $NH_4(1)$ erheblich niedrigere Lagesymmetrie als T_d, was ein Sichtbarwerden der sonst im freien Ion IR-verbotenen Schwingung $\nu_2(E)$ bewirkt.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Frequenzen der Schwingungen des NH_4^+-Ions abhängig von seiner Umgebung sind. Dieses Verhalten führt zu einer weiteren Übereinstimmung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ und $(NH_4)_2SnCl_6$ (siehe Tab. 3). Die Frequenz der $\nu_4(F_2)$-Schwingung liegt bei Verbindungen, in denen das NH_4^+-Ion die Koordinationszahl 12 besitzt, d.h. eine Position, in der kaum eine Beeinflussung seiner Lage zu vermuten ist, nahe bei 1400 cm^{-1}. Beim Übergang zur Koordinationszahl 6 und damit stärkeren Wechselwirkungskräften findet man Verschiebungen bis auf 1445 cm^{-1} [61].

Ähnliches findet man bei der Frequenz der $\nu_3(F_2)$-Schwingung, allerdings wirkt sich der Übergang von der Koordinationszahl 12 zur Koordinationszahl 6 in der Verschiebung zu niederen Wellenzahlen aus, nach EPPLE von 3270 cm^{-1} zu 3010 cm^{-1} [61].

Das Bandenpaar bei 3140 cm^{-1} und 3045 cm^{-1} liegt in diesem Bereich (zur Zuordnung der Bande bei 3045 cm^{-1} siehe S. 13). Die Bande bei 3140 cm^{-1} ist gegenüber den von EPPLE beobachteten Werten nach niederen Wellenzahlen verschoben. Dies dürfte eine Folge stärkerer Wechselwirkungen der NH_4^+-Ionen im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ sein, die hauptsächlich die Koordinationszahl 8 besitzen (s.Kap. B 1.3.3., S. 41).

Tab. 3: Vergleich des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ mit $(NH_4)_2SnCl_6$

	$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$	$(NH_4)_2SnCl_6$
K.Z.	8/12	12
d(NH_4^+-Hal) in pm	340-412	355
$\nu_2(E)$	1620	1610
$\nu_4(F_2)$	1405	1407

Aussagen über die Eigenrotationsmöglichkeiten der NH_4^+-Ionen bzw. ihrer Fixierung im Kristall können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

a) H-Brücken-Bindungen, wie in den von EPPLE für seine Untersuchungen herangezogenen Fluor-Verbindungen, kommen wegen der hohen Koordinationszahl und der geringen Elektronegativität des Broms nicht in Frage.

Die NH_4^+-Ionen sind somit auf ihren Lagen weitgehend isoliert.

b) Eigenrotationen der NH_4^+-Ionen sind denkbar.

b) Schwingungen der $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Gruppe

Bei der Zuordnung der Schwingungen des Anions $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ erweist es sich als zweckmäßig, die Einheiten $TaBr_5$ und Ta=N=Ta getrennt voneinander zu diskutieren, da die Masse der Br-Atome und die feste Ta=N=Ta-Brückenbindung eine merkliche Kopplung zwischen den Schwingungen der beiden $TaBr_5$-Gruppen nicht erwarten lassen. Tatsächlich zeigt eine Betrachtung der registrierten Spektren, daß im Bereich der Ta-Br-Valenzschwingungen eine Aufspaltung in Gleichtakt- und Gegentaktschwingungen bzw. ein Alternativverbot, wie es die Punktsymmetrie D_{4h} des Anions fordert (s. B 1.3.3.), nicht beobachtet werden kann.

Eine Kopplung der $\nu_s M_2N$ mit der symmetrischen Valenzschwingung der axial gebundenen Liganden sowie der δM_2N mit der "rocking"- Schwingung der MX_4-Gruppen, wie sie MATTES für entsprechende Chlorverbindungen beschreibt [63], konnte vermutlich wegen der höheren Masse des Broms nicht festgestellt werden.

Der Einheit Ta=N=Ta kommt aufgrund der Strukturanalyse die Punktsymmetrie $D_{\infty h}$ zu. Somit sind im IR-Spektrum die asymmetrische Valenzschwingung in Σ_u^+ und die entartete Deformationsschwingung in π_u zu erwarten, während das Ramanspektrum nur die symmetrische Valenzschwingung in Σ_g^+ zeigen darf. Letztere wird wegen der hohen Masse der $TaBr_5$-Gruppe sehr niedrig bei 228 cm^{-1} beobachtet. Sie unterscheidet sich

aufgrund ihrer Bandenschärfe und Intensität deutlich von den im gleichen Bereich liegenden Ta-Br-Valenzschwingungen. Die IR-aktiven Schwingungen liegen bei 985 cm^{-1} (ν_{as}TaNTa) und 735 cm^{-1} (δTaNTa) (Abb.6). Der hohe Frequenzwert der Deformationsschwingung überrascht zunächst. Er wird jedoch verständlich, wenn man die hohe Masse der $TaBr_5$-Einheiten berücksichtigt. Man kann annehmen, daß bei den IR-aktiven Brückenschwingungen die $TaBr_5$-Gruppen weitgehend in Ruhe bleiben und nur das Stickstoffatom Bewegungen ausführt. Vergleichbare Massenverhältnisse findet man beim $ClHCl^-$-Ion [64]. Die hier gefundenen Absorptionen bei 210 cm^{-1}(ν_s), 1185 cm^{-1}(δ) und 1575 cm^{-1}(ν_{as}) bestätigen die beim $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ getroffene Zuordnung (siehe Tab. 4).

Tab. 4: Gegenüberstellung des $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ und HCl_2^- [64] (Frequenzen in cm^{-1})

	$Ta_2NBr_{10}^{3-}$	HCl_2^-
ν_s	228	210
δ	735	1185
ν_{as}	985	1575
Verh. ν_{as}/δ	1,340	1,329
N:$TaBr_5$ bzw. H:Cl	1:41,44	1:35,17

Beim Versuch, für die so interpretierten Schwingungen einen Bezug zu Literaturwerten herzustellen, findet man zahlreiche Vergleichswerte von Frequenzen der ν_{as}- und ν_s-Schwingungen, es fehlen jedoch entsprechende exakte Angaben für die δ-Schwingung.

Es ist nun sinnvoll, neben den verbrückten μ-Nitrido- auch die verbrückten μ-Oxo-Komplexe einzubeziehen. Dies ergibt sich zwangsläufig aus der Tatsache, daß N^{3-} und O^{2-} isoelektronisch sind und beide als starke π-Elektronen-Donatoren wirken.

GRIFFITH leitet in seinen Publikationen für zweikernige Komplexe, die dem $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) analog sind, aufgrund gruppentheoretischer und schwingungstheoretischer Überlegungen, unter Annahme eines Dreimassenmodells M-X-M (X = O^{2-}, N^{3-}), ebenfalls drei Schwingungen ab:

ν_1(=ν_sMXM) symmetrische Valenzschwingung

ν_2(= δMXM) Deformationsschwingung

ν_3(=ν_{as}MXM) asymmetrische Valenzschwingung

Alle diese Arbeiten stimmen bezüglich der Schwingungen ν_s und ν_{as} mit unserer Zuordnung überein. Bei der Beurteilung der Deformationsschwingung wird jedoch eine andere Auffassung vertreten. HEWKIN und GRIFFITH vermuten den Wert von δMXM unterhalb des registrierten Bereiches, d.h. unterhalb 200 cm^{-1} [65], was in einer weiteren Arbeit von GRIFFITH noch genauer beschrieben wird [66]. Eine im Raman bei 130 cm^{-1} erscheinende Bande könnte demnach der Schwingung δMXM zugeordnet werden. Für zwei Verbindungen werden konkrete Werte angegeben. Die δ_{M_2O}-Schwingung des $K_4(Ru_2OCl_{10})$ könnte der Bande bei 138 cm^{-1} entsprechen, die des $(NEt_4)_4(Os_2OBr_{10})$ der bei 136 cm^{-1}. Der gleiche Autor gibt in einem Übersichtsartikel Vergleichswerte zwischen Nitrido- und Oxo-Komplexen an [67]:

$(M_2XY_y)^{n-}$	ν_{as}	ν_s	δ
X=N	1040-1130	240-370	~120
X=O	750-900	200-260	~110

MATTES wendet sich in seiner Arbeit [63] gegen die Verwendung eines Dreimassenmodells. Die Überlegungen für seine Normalkoordinatenanalyse wurden bereits auf Seite 18 beschrieben. Die δ_{M_2O}- bzw. δ_{M_2N}-Schwingungen werden dabei

als Folge einer sehr kleinen Kraftkonstante unterhalb 50 cm^{-1} angesiedelt. In dieser Arbeit wird zusätzlich noch eine Schwingung erwähnt, die bei 470-400 cm^{-1} in den μ-Oxo- bzw. bei 540-520 cm^{-1} in den μ-Nitrido-Verbindungen beobachtet wird. MATTES ordnet sie einer ρXMO bzw. ρXMN in der Rasse E_u zu. Im Komplex $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ liegt die Frequenz dieser ρClRuO-Schwingung bei 469 cm^{-1}. In sämtlichen bisherigen Publikationen über diese Art von zweikernigen Komplexen fehlt bis auf die nachfolgend beschriebene Ausnahme der Hinweis auf diese Bande. Auch unsere Spektren zeigten im Bereich 540-520 cm^{-1} keinerlei Hinweise.

Diese Ausnahme bildet die Arbeit von CAMPBELL und CLARK [113], die sich gegen die Interpretation von MATTES aussprechen. Sie ordnen vielmehr der Bande bei 469 cm^{-1} die Deformationsschwingung δ(RuORu) in der Rasse E_u zu. Die Frequenzen der ν_{as}(RuORu)- und ν_s(RuORu)-Schwingungen liegen bei 887 cm^{-1} und 256,2 cm^{-1} [69,113].

Das Vorgehen von CAMPBELL und CLARK bestätigt somit speziell bei der Deformationsschwingung ν_2 unsere Zuordnung der Bande bei 735 cm^{-1}.

Die Tabellen 5 und 6 geben eine Übersicht über bisher durchgeführte schwingungsspektroskopische Untersuchungen an zweikernigen Sauerstoff- oder Stickstoff-verbrückten Komplexen. Das Anion besitzt in allen Fällen D_{4h}-Symmetrie. Folgende Feststellungen lassen sich dabei machen:

a) Die M-N-M-Gruppe besitzt größere Kraftkonstanten als die M-O-M-Gruppe (siehe Verschiebung der ν_{as}- bzw. ν_s-Frequenzen).

b) Als Auswirkung der steigenden Masse M zeigt sich, von manchen Ausnahmen abgesehen [63,72], eine Verschiebung der Banden nach tieferen Wellenzahlen. $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) fügt sich in diese Reihe ein.

Tab. 5: M - O - M - Komplexe nach steigender Masse von M
(Alle Spektren in KBr oder Nujol)

Komplex	M	MG(M)	O:M= 1:X	ν_{as} [cm^{-1}]	ν_{s} [cm^{-1}]	Lit.
$(NEt_4)_2(Ta_2OF_{10})$	TaF_5	276,0	17,25	880	270	[70]
$K_4(Ru_2OCl_{10})$	$RuCl_5$	278,5	17,40	887	256,2	[69,113]
				888	259	[68]
				886	254	[66]
				886	226	[65]
				-	250	[73]
$Rb_4(Ru_2OCl_{10})$	$RuCl_5$	278,5		887	254	[69]
$Cs_4(Ru_2OCl_{10})$	$RuCl_5$	278,5		888	249,5	[69]
				887	252	[68]
$(NMe_4)_4(Ru_2OCl_{10})$	$RuCl_5$	278,5		886	253	[63]
$(P\emptyset_4)_2(Ta_2OCl_{10})$	$TaCl_5$	358,5	22,41	783	158	[72]
$K_4(W_2OCl_{10})$	WCl_5	361,5	22,59	-	225	[68]
$K_4(Re_2OCl_{10})$	$ReCl_5$	363,5	22,72	855	230	[65]
				855	200	[66]
				856	210	[63]
$K_4(Os_2OCl_{10})$	$OsCl_5$	367,5	22,97	821	229	[68]
$Cs_4(Os_2OCl_{10})$	$OsCl_5$	367,5		852	225	[68]
$(NH_4)_4(OsOCl_{10})$	$OsCl_5$	367,5		848	224	[66]
$K_4(Ru_2OBr_{10})$	$RuBr_5$	501	31,31	860	222	[65]
$Cs_4(Ru_2OBr_{10})$	$RuBr_5$	501		-	243	[68]
$(NMe_4)_4(Ru_2OBr_{10})$	$RuBr_5$	501		849	294	[63]
$(NEt_4)_4(Os_2OBr_{10})$	$OsBr_5$	591	36,94	846	237	[66]

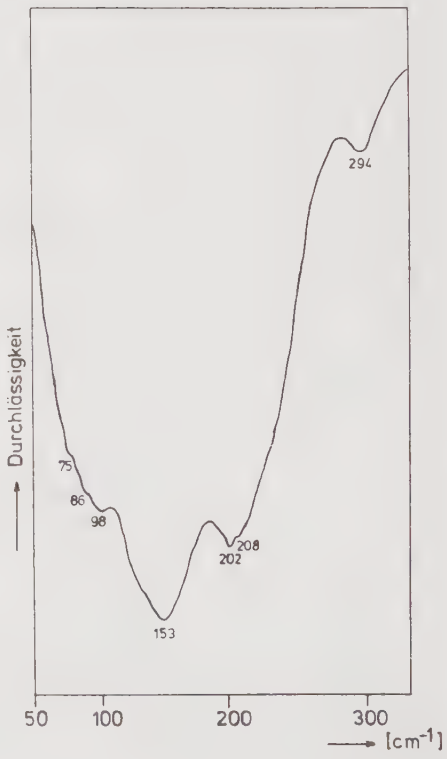
Tab. 6: M - N - M - Komplexe nach steigender Masse M (Alle Spektren in KBr oder Nujol)

Komplex	M	MG(M)	N:M= 1:X	ν_{as} [cm^{-1}]	ν_s [cm^{-1}]	Lit.
$[Ru_2N(NH_3)_8Cl_2]Cl_3$	$Ru(NH_3)_4Cl$	204,5	14,61	1055	355	[71]
$[Ru_2N(NH_3)_8Br_2]Br_3$	$Ru(NH_3)_4Br$	249	17,79	1039	348	[71]
$K_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]$	$RuCl_4(H_2O)$	261	18,64	1080 1078	402 329	[63] [71]
$[Os_2N(NH_3)_8Cl_2]Cl_3$	$Os(NH_3)_4Cl$	293,5	20,96	1101	286	[71]
$[Os_2N(NH_3)_8Cl_2]I_3$	$Os(NH_3)_4Cl$	293,5		1110	297	[71]
$[Os_2N(NH_3)_8(N_3)_2]I_3$	$Os(NH_3)_4(N_3)$	300	21,43	1078	294	[71]
$[Os_2N(NH_3)_8(NO_3)_2]Cl_3$	$Os(NH_3)_4(NO_3)$	320	22,86	1102	298	[71]
$[Os_2N(NH_3)_8Br_2]Br_3$	$Os(NH_3)_4Br$	338	24,14	1098	229	[65]
$K_3[Os_2NCl_8(H_2O)_2]$	$OsCl_4(H_2O)$	351	25,07	1137	267	[71]
$Cs_3[Os_2NCl_8(H_2O)_2]$	$OsCl_4(H_2O)$	351		1107	263	[71]
$K_3[Ru_2NBr_8(H_2O)_2]$	$RuBr_4(H_2O)$	439	31,36	1050	392	[63]
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$	$TaBr_5$	581	41,44	985	288	diese Arbeit

Im FIR- (Abb.7) und Raman-Spektrum des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ findet man außerdem noch Schwingungen, die teilweise vom $TaBr_5$-Rest herrühren (Tab.2). Die Zuordnung geschieht unter Zugrundelegung der Symmetrie C_{4v} für die $TaBr_5$-Gruppe. Es ergeben sich so drei IR- und vier Raman-aktive Ta-Br-Valenzschwingungen ($\Gamma_{Val} = 2A_1(IR,R) + B_1(R) + E(IR,R)$). Die Banden unterhalb 100 cm^{-1} entsprechen in Anlehnung an MATTES [63] den Deformationsschwingungen BrTaBr, für die drei IR- und fünf Raman-aktive Schwingungen ($\Gamma_{Def} = A_1(IR,R) + 2B_2(R) + 2E(IR,R)$) erwartet werden. Es konnten jedoch aufgrund der schlechten Qualität der Raman-Spektren nicht alle Raman-aktiven Schwingungen erfaßt werden.

Die relativ niedrige Frequenz der Schwingung $\nu TaBr_{ax}$ bei 153 cm^{-1} kann mit Hilfe des Ergebnisses der Kristallstrukturanalyse erklärt werden, die zeigt, daß das axiale Bromatom wegen des Transeffektes des Nitridoliganden deutlich schwächer gebunden ist. Die Valenzschwingung $\nu_s TaBr_2$ der Rasse B_1 ist IR-inaktiv, sie muß daher der nur im Raman-Spektrum beobachteten Absorption bei 251 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Bande bei 294 cm^{-1} könnte einem Oberton $2\nu TaBr_{ax}$ entsprechen. Die Schwingungsfrequenzen der $TaBr_4$-Gruppen finden sich bei 202 cm^{-1} und 208 cm^{-1}. Es handelt sich dabei um die $\nu_s TaBr_4$-bzw. um die $\nu_{as} TaBr_4$-Schwingungen.

Abb. 7: FIR-Spektrum des $(N^{14}H_4)_3Ta_2N^{14}Br_{10}(g)$ (in Polyethylen)



Tab. 7 vergleicht die Metall-Halogen-Zuordnung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ mit anderen zweikernigen Komplexen. Die Abnahme der Frequenzen beim Übergang von Chloro- zu Bromkomplexen und die Übereinstimmung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ mit den Bromo-Komplexen ist zu erkennen.

Tab. 7 : M - N (O) - M - Komplexe und ihre Me-Hal-Schwingungen

Komplex	ν_{as}Me-Hal(ax) [cm^{-1}]	ν_{as}Me-Hal(eq) [cm^{-1}]	Lit.
$(NEt_4)_2(Ta_2OF_{10})$	530	575	[70]
$K_4(Ru_2OCl_{10})$	278 305	327 325	[69,113] [73]
$Rb_4(Ru_2OCl_{10})$	278	322	[69]
$Cs_4(Ru_2OCl_{10})$	275	324	[69]
$K_4(Ru_2OCl_{10})$	294	360	[68]
$Cs_4(Ru_2OCl_{10})$	290	351	[68]
$(P\emptyset_4)_2(Ta_2OCl_{10})$	272/280	301	[72]
$Cs_4(Os_2OCl_{10})$	285	332	[68]
$K_4(Os_2OCl_{10})$	301	350	[68]
$K_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]$	-	325	[63]
$K_3[Ru_2NBr_8(H_2O)_2]$	-	252	[63]
$(NMe_4)_4(Ru_2OBr_{10})$	220	246	[63]
$Cs_4(Ru_2OBr_{10})$	154	199	[68]
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$	153	208	diese Arbeit

c) Versuche mit N^{15}-dotiertem NH_4Br

Ergänzend zu den Überlegungen des Abschnittes a) erschien es sinnvoll, weitere Beweise für die Lage der Ta=N=Ta-Schwingungen durch Isotopeneffekte zu liefern. Da in der ν_{as}TaNTa-Schwingung das Stickstoff-Atom der alleinige Teil ist, der sich bewegt, schien eine Dotierung mit N^{15} sinnvoll. Der Effekt sollte leicht vorhersagbar sein, da aufgrund der Änderung der Masse des Stickstoffs eine Verschiebung im IR-Spektrum mit dem Unterschied N^{14} zu N^{15} gemäß $1/\sqrt{14} : 1/\sqrt{15}$ zu erwarten ist. Entsprechende frühere Arbeiten, die in Tab. 8 festgehalten sind, bestätigen dieses Vorgehen.

Tab. 8: Verschiebung von ν_{as}MeN(O)Me-Schwingungen durch N15 (018) - Dotierung (Frequenzen in [cm^{-1}])

Komplex	N14/016	N15/018	Lit.
$K_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]$	1078	≈1048 soll: 1041	[71]
$[Os_2N(NH_3)_8Br_2]Br_3$	1095	1063 soll: 1058	[71]
$K_4(Ru_2OCl_{10})$	888	843 soll: 837	[71]
$[Os_2N(NH_3)_8Br_2]Br_3$	1098	1062 soll: 1060	[65]
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (g)	985	947 soll: 952	diese Arbeit

Aufgrund der beobachteten Verschiebung von 985 cm^{-1} nach 947 cm^{-1}, die genau dem nach (6) berechneten Effekt entspricht, wird die Lage der Schwingung ν_{as}TaNTa bestätigt.

(6) $\quad 1/\sqrt{14} : 1/\sqrt{15} = 985 : x \Longrightarrow x = 952$

Nicht ändern durfte sich die Schwingung ν_sTaNTa bei 228 cm^{-1}, da hierbei der Stickstoff keine Bewegung ausführt. Tatsächlich wird auch keine Frequenzänderung beobachtet. Bei der Schwingung δTaNTa ist eine Voraussage bezüglich einer Verschiebung schwierig, da unklar ist, ob nur der Stickstoff Bewegungen senkrecht zur Richtung Ta-N-Ta ausführt oder ob auch die $TaBr_5$-Gruppen beteiligt sind. Ein Einfluß der Dotierung war deshalb nicht unbedingt vorherzusagen. Der Versuch zeigte, daß die Schwingungsfrequenz unverändert bei 735 cm^{-1} blieb.

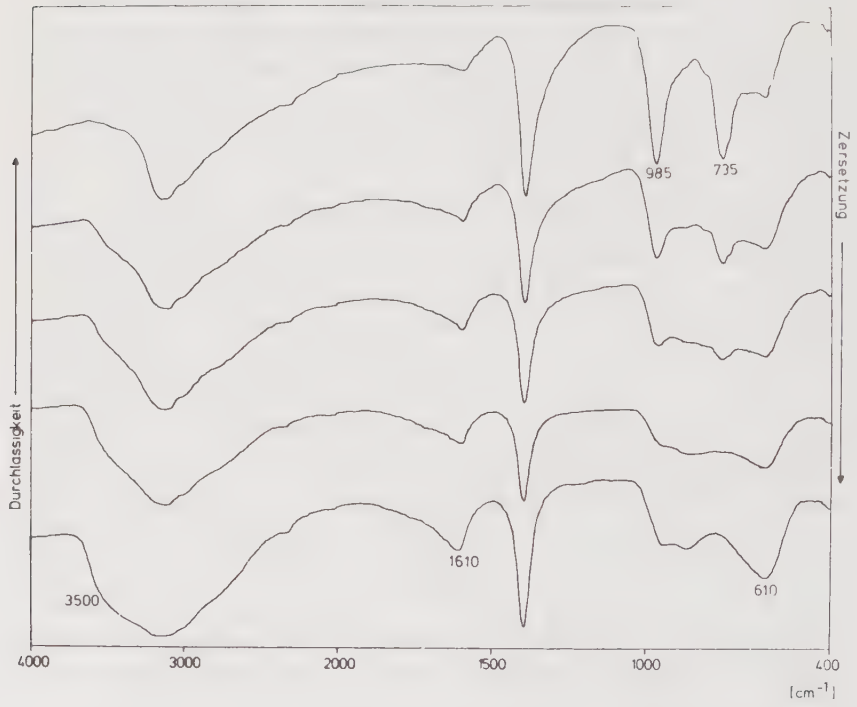
Die Änderungen der Frequenzen der NH_4^+-Schwingung können Tab. 2 entnommen werden. Sie entsprechen den bereits von NAKAMOTO angegebenen Werten [57].

d) Schwingungsspektroskopische Verfolgung der Hydrolyse von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$

Wie schon erwähnt, ist $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ an der Luft nicht beständig, die schnelle Zersetzung kann aufgrund der Farbänderung von gelbgrün nach weiß optisch verfolgt werden. Zur Aufnahme von Spektren mußten sowohl KBr- (für IR) als auch Polyethylen-Presslinge (für FIR) hergestellt werden. Da sich die Probe dabei kurzfristig an Luft befand, konnten Ta-O-Schwingungen nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, und es wäre denkbar, daß die von uns als δTaNTa-Schwingung zugeordnete Absorption bei 735 cm^{-1} tatsächlich von einem Hydrolyseprodukt herrührt. Zur Klärung dieser Frage erschien es deshalb sinnvoll, eine gezielte Hydrolyse spektroskopisch zu verfolgen. Es wurde daher jede halbe Stunde ein Spektrum aufgenommen, der KBr-Pressling war dazwischen an Luft. Abb. 8 zeigt das Ergebnis. Die Brückenschwingungen ν_{as}TaNTa und δTaNTa bildeten sich unter gleichzeitigem Hervortreten einer Ta-O-Schwingung bei 610 cm^{-1} zurück. Die H_2O-Banden sind an den zu erwartenden Stellen [57] bei 3500 cm^{-1} (als Verbreiterung der NH_4^+-Bande) und bei 1610 cm^{-1} sichtbar. Hieraus ergibt sich, daß sowohl die Absorption bei 985 cm^{-1}

(ν_{as}TaNTa) als auch diejenige bei 735 cm^{-1} (δTaNTa) einer Schwingung der Ta=N=Ta-Brücke entsprechen muß, da sonst eine Intensitätsabnahme durch die Hydrolyse nicht zu erklären wäre.

Abb. 8: IR-Schwingungsspektroskopische Verfolgung der Hydrolyse von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) (in KBr)



1.3. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (g)

1.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)

Nach der in B 1.2.1. beschriebenen Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) fallen nach mehrwöchigem Tempern in evakuierten Glasampullen quadratische, gelb durchscheinende Kristalle an. Mit GANDOLFI-Aufnahmen wurde die Gleichheit zwischen Pulver und Einkristall nachgewiesen. Die indizierten GUINIER-Röntgendiagramme befinden sich im Experimentellen Teil (s.Kap. D 6.). Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall mit den Abmessungen 0,25x0,25x0,15 mm^3 verwendet und wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit unter N_2-Atmosphäre in paraffinierte Markröhrchen abgefüllt.

Zur Bestimmung der Elementarzelle und der Raumgruppe wurden BUERGER-Präzessionsaufnahmen von mehreren Schichtlinien um [001] und [110] mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung angefertigt. Sie ergaben ein tetragonales Kristallsystem mit der LAUE-Symmetrie 4/mmm und dem BRAVAIS-Typ P.

Die beobachteten systematischen Auslöschungen

$$hhl : \quad l = 2n$$
$$0kl : \quad k+l = 2n$$

führten auf die möglichen Raumgruppen P4nc (Nr. 104) und P4/mnc (Nr. 128) [74].

Die aus den BUERGER-Aufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden später anhand von 25 Reflexen, die mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers genau vermessen wurden, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Kristalldaten sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Unter Heranziehen der Methode von KEMPSTER und LIPSON [75] zur Abschätzung der Zahl der Atome in der Elementarzelle ergab sich für $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) die Zahl von etwa 60 Atomen und damit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tab. 9: Kristalldaten der Verbindungen $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g,fg), $K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [77] und $K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [78] (in pm). Die angegebenen Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

	a	c	Z	Raumgruppe
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)	726,9(3)	1919(1)	2	P4/mnc
(V/ρ_x)	($1013,97\cdot10^6$ $pm^3/4,03$ g/cm^3)			
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)	737,2(5)	1869(1)	2	I4/mmm
(V/ρ_x)	($1015,18\cdot10^6$ $pm^3/4,02$ g/cm^3)			
$K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$	710	1695	2	I4/mmm
$K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$	707,0	1771,9	2	I4/mmm

1.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS. Nach der üblichen LP-Korrektur der im Beugungsbereich von $\theta = 3^\circ$ bis 28° gemessenen Reflexintensitäten und der Mittelung über die symmetrie-verknüpften Teile des reziproken Gitters verblieben 519 symmetrieunabhängige Reflexe, deren Intensität sich genügend stark vom Untergrund abhob. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe einer PATTERSON-Synthese. Die höchsten PATTERSON-Maxima konnten durch Auswertung der HARKER-Symmetrien als Ta-Ta- und Ta-Br-Vektoren interpretiert werden. Die erste Verfeinerung mit den Koordinaten des Tantals und der Position des äquatorialen Br-Atoms ergab einen R-Wert(x) von 27,42 %. In der anschließend berechneten Differenz-Fourier-Synthese konnte das axiale Brom-Atom in vernünftigem Abstand zum Tantal lokalisiert werden.

Eines der Brom-Atome befand sich wie das Tantal-Atom auf der c-Achse, das andere Brom-Atom auf der allgemeinen Lage xyz, die durch die c-Achse als 4-zählige Achse vierfach erzeugt wurde. Da diese Rechnungen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P4/mnc erfolgten, ergab sich somit ober- und unterhalb der Spiegelebene je eine $TaBr_5$-Einheit. Im Einklang mit den schwingungsspektroskopischen Ergebnissen, der Tatsache, daß fünfwertiges Tantal in Komplexen meistens oktaedrische Umgebung besitzt und den Abständen der Differenz-Fourier-Synthese, wurde die Position in (0,0,0) dem Stickstoff-Atom zugeordnet. Als Folge dieser Eingabe sank der R-Wert auf 16,01%.

Schließlich konnten die Stickstoff-Atome der Ammonium-Gruppierungen noch in die Rechnung einbezogen werden.

Nach Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome Tantal und Brom kam der R-Wert bei 8,57% schließlich zum Stillstand.

Die Wasserstoff-Atome der NH_4^+-Ionen ließen sich nicht lokalisieren. Es muß angenommen werden, daß diejenigen NH_4^+-Ionen, die die Punktlage 2b besetzen, fehlgeordnet sind, da die zugehörige Punktsymmetrie (Tab. 13) 4/m nicht mit der Tetraedersymmetrie verträglich ist.

(x) Der Wert ist definiert als $R = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|} \cdot 100$

Versuche, die Rechnungen auch noch in der in Frage kommenden nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe P4nc durchzuführen, ergaben zwar einen R-Wert von 8,03&, jedoch auch eine signifikante Verschlechterung der Orts- und Temperaturparameter der Ta-, Br- und N-Atome. Die zentrosymmetrische Raumgruppe P4/mnc erwies sich somit als richtig.

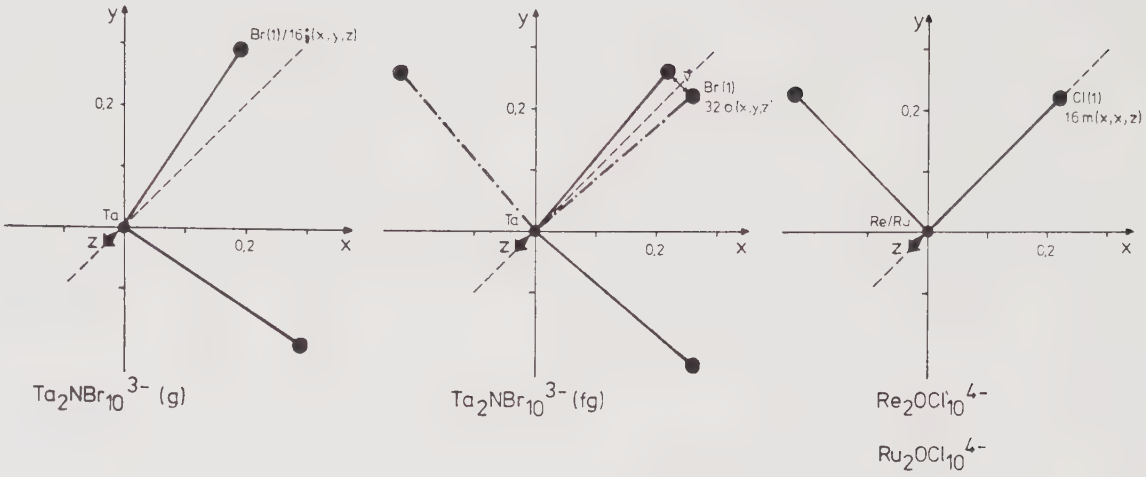
Wie in Kap.B 1.2.1. beschrieben wird, existieren von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ eine fehlgeordnete und eine geordnete Phase. Eine genaue Interpretation der PATTERSON-Synthese zeigte, daß auch bei dem vermessenen Kristall ein geringer Teil noch - bezüglich der Lage des Atoms Br(1) - fehlgeordnet ist, da der Vektor zwischen den beiden alternativen Positionen xyz und yxz noch mit geringer Intensität auftritt (Abb. 9).

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 10-12 zusammengefaßt. Diese enthalten die Atomkoordinaten des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g), deren Temperaturfaktoren und die Information über wichtige Abstände und Winkel in der Struktur.

Für die Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren sei auf Kap. D 7. verwiesen. Der Berechnung liegen die Parameter aus den Tabellen 10-12 zugrunde.

Abb. 9: Lage der äquatorialen Halogenatome und deren Punktlagen in:

$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)	- P4/mnc	$K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [77]	- I4/mmm
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)	- I4/mmm	$K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [78]	- I4/mmm



Tab. 10: Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten sowie isotrope Temperaturfaktoren B in $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g).
Die Parameter B wurden mit 10^{-4} multipliziert und entsprechen dem Ansatz $\exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$.
Für Ta, Br(1) und Br(2) wurde B nach HAMILTON [76] aus den U_{ij}-Werten gemäß $B = 8\frac{\pi^2}{3} \Sigma\Sigma U_{ij}$ berechnet.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	x	y	z	B[pm^2]
NH_4(1)	0	0	1/2	2,9(2)
NH_4(2)	0	1/2	1/4	3,3(2)
Ta	0	0	0,0963(1)	0,85(1)
Br(1)	0,1922(5)	0,2865(5)	0,1058(2)	2,0(1)
Br(2)	0	0	0,2390(3)	2,4(1)
N	0	0	0	1(1)

Tab. 11: Anisotrope Temperaturfaktoren des Tantals und der Brom-Atome von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g).
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz
$\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + U_{33} \cdot l^2 \cdot c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^*)]$.
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}[pm^2]
Ta	148(7)	148(7)	26(9)	0	0	0
Br(1)	365(19)	275(17)	322(18)	-117(15)	95(15)	-180(14)
Br(2)	416(25)	416(25)	60(28)	0	0	0

Tab. 12: Abstände [pm] und Winkel [Grad] in $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g). Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 10 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Bindende Abstände		Nichtbindene Abstände	
Ta-N	184,9(2)	Br(1)-Br(1')	354,7(7)
Ta-Br(1)	251,4(3)	Br(1)-Br(2)	358,1(7)
Ta-Br(2)	273,8(6)	Br(1)-N	323(1)
		NH_4(1)-Br(1'')	340(1)
		NH_4(2)-Br(1)	347(1)
		NH_4(2)-Br(2)	364(1)
		NH_4(2)-Br(1')	412(1)

Winkel	
Ta-N-Ta	180
N-Ta-Br(2)	180
Br(1)-Ta-Br(1')	90
Br(1)-Ta-Br(2)	85,9(1)
N-Ta-Br(1)	94,1(1)

1.3.3. Diskussion der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$

Das Salz $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ ist aus NH_4^+-Kationen und $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Anionen aufgebaut (Abb. 10-12). Die Tantalatome sind über eine lineare Ta-N-Ta-Brücke mit zwei gleichlangen Ta-N-Abständen verknüpft. Zusätzlich wird die Koordination des Tantals durch endständige Brom-Atome zu einem Oktaeder ergänzt. Die äquatorialen Brom-Atome der beiden Tantal-Koordinationsoktaeder sind ekliptisch zueinander angeordnet (Abb. 11), so daß für die $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Anionen die Punktsymmetrie D_{4h} resultiert.

Abb. 10: Darstellung der Kristallstruktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ in der Raumgruppe P4/mnc

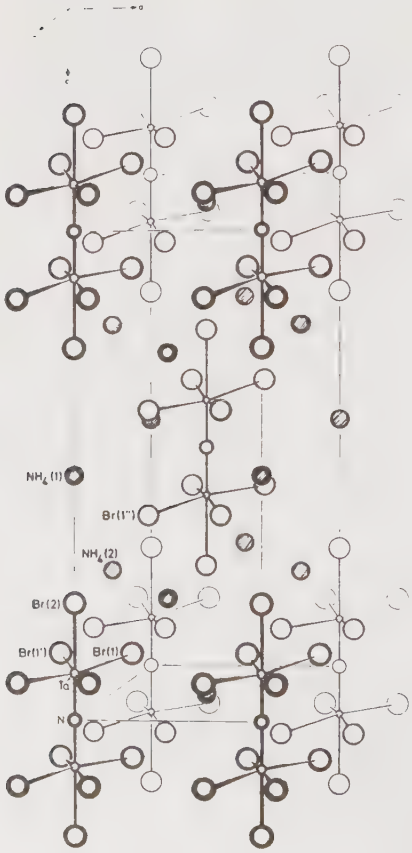
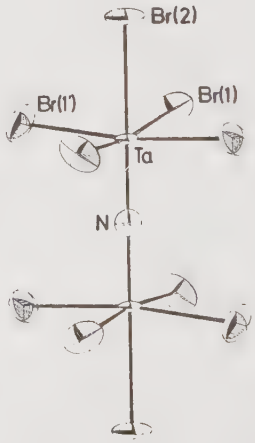


Abb. 11: Struktur des μ-Nitrido-Komplexes $Ta_2NBr_{10}^{3-}$



Analog gebaute Komplexionen mit Oxobrücken sind schon seit längerer Zeit bekannt. Interessant sind in diesem Zusammenhang insbesondere die isotypen Salze $K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [77] und $K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [78], die eine dem $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ nahe verwandte Struktur in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm ausbilden (Tab. 9, 13).

Die Oxoanionen $M_2OCl_{10}^{4-}$ liegen wie die $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Ionen auf den 4-zähligen Achsen der Elementarzelle. Im Unterschied zum $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ sind sie jedoch um diese Symmetrieachsen verdreht, so daß die dem Br(1) entsprechenden äquatorialen Atome Cl(1) die Lage xxz einnehmen (Abb. 9). Sie liegen damit auf einer Spiegelebene, die aufgrund der höheren Symmetrie der Raumgruppe I4/mmm gegenüber der Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ hinzukommt. Außerdem ist die Position des Kations $NH_4(1)$ im Falle der Ru- und Re-Salze durch das H_2O-Molekül besetzt. Die fehlenden Kationen K(1) füllen dafür die im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ freie Punktlage 4c (1/2,0,0) auf.

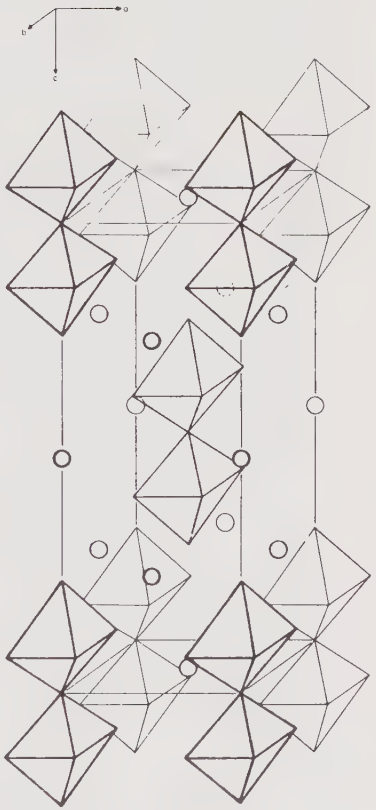


Abb. 12: Schematisierte Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$. Eckenverknüpfte Oktaeder stellen die Anionen $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ dar, Kreise die Ammoniumionen.

Tab. 13: Ortskoordinaten der Atome in den zwei Modifikationen des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g,fg) und Vergleich mit den entsprechenden Werten des $K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [77] und $K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [78].

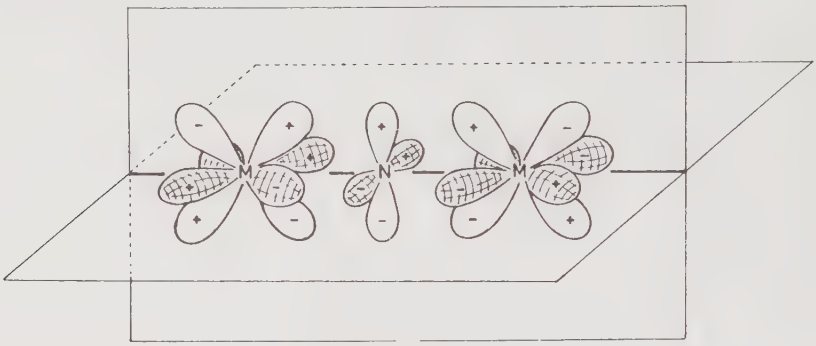
Verbindung Atom/Punktlage/(x,y,z)						
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) in P4/mnc				$K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ in I4/mmm			
NH_4(1)	2b	0	0	0,5	H_2O	2b	0	0	0,5
NH_4(2)	4d	0	0,5	0,25	K (2)	4d	0	0,5	0,25
Ta	4e	0	0	0,0963	Re	4e	0	0	0,1051
Br (1)	16i	0,1922	0,2865	0,1058	Cl(1)	16m	0,238	0,238	0,112
Br (2)	4e	0	0	0,2390	Cl(2)	4e	0	0	0,239
N	2a	0	0	0	O	2a	0	0	0
					K (1)	4c	0	0,5	0
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) in I4/mmm				$K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ in I4/mmm			
NH_4(1)	2b	0	0	0,5	H_2O	2b	0	0	0,5
NH_4(2)	4d	0	0,5	0,25	K (2)	4d	0	0,5	0,25
Ta	4e	0	0	0,0999	Re	4e	0	0	0,106
Br (1)	32o	0,221	0,261	0,1066	Cl(1)	16m	0,235	0,235	0,111
Br (2)	4e	0	0	0,244	Cl(2)	4e	0	0	0,245
N	2a	0	0	0	O	2a	0	0	0
					K (1)	4c	0	0,5	0

Die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und den Salzen $K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ bzw. $K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ spiegelt sich auch in der gruppentheoretischen Beziehung zwischen den beteiligten Raumgruppen wider. P4/mnc ist maximale Untergruppe der Raumgruppe I4/mmm (siehe Kap. B 1.4.).

Neben den erwähnten Oxoionen $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ und $Re_2OCl_{10}^{4-}$ haben auch die Anionen $Ta_2OF_{10}^{2-}$ [79] und $W_2OCl_{10}^{4-}$ [69, 80] die gleiche Struktur wie der Nitridokoplex $Ta_2NBr_{10}^{3-}$, ebenso $Ru_2OBr_{10}^{4-}$ [80].
Dies trifft auch für die Anionen $Ta_2OCl_{10}^{2-}$ [81] und $Os_2OCl_{10}^{4-}$ [82] mit der Einschränkung zu, daß beide minimal von der D_{4h}-Symmetrie abweichen. Zu erwähnen wäre noch das Anion $W_2NCl_{10}^{2-}$, das jedoch stark von der D_{4h}-Symmetrie obiger Anionen abweicht [83].

Ein Vergleich der Ta-N-Abstände im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) (185 pm, Tab. 12) mit der Summe der Radien bei kovalenter Einfachbindung (208 pm nach PAULING [84]) deutet auf das Vorliegen eines beträchtlichen π-Bindungsanteiles hin. Ein einfaches Bindungsmodell, das mit der gefundenen Geometrie des $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Ions verträglich ist, spricht für Ta-N-Doppelbindungen. Danach kann man annehmen, daß der Stickstoff sp-hybridisiert ist und die sp-Orbitale mit den d^2sp^3-Hybridorbitalen des Tantals zu Ta-N-σ-Bindungen überlappen. Darüber hinaus können die am Stickstoff verbleibenden Orbitale p_x und p_y mit den Orbitalen d_{xz} bzw. d_{yz} der Tantal-Atome 3-Zentren-π-Bindungen ausbilden (Abb. 13). Notwendige Folge ist eine ekliptische Anordnung der Brom-Atome, die auch beobachtet wird. Ein analoges Bindungsmodell haben bereits DUNITZ und ORGEL [85] für das Oxoion $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ postuliert.

Abb. 13: Darstellung der zwei entarteten d_π-p_π-d_π-Dreizentren-π-Molekülorbitale (jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt) im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$.



Auch im $Ta[N(CH_3)_2]_2[O_2CN(CH_3)_2]_3$ [86] werden Ta-N-π-Bindungen angenommen, deren Bindungsgrad bei 2,0 liegt. Die zugehörigen Abstände Ta-N = 196 und 197 pm sind jedoch länger als im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$. Möglicherweise wirken sich hierbei sterische Effekte aus, die durch die höhere Koordinationszahl des Tantals im $Ta[N(CH_3)_2]_2[O_2CN(CH_3)_2]_3$ hervorgerufen werden.

Im $[(CH_3)_2N]_3Ta{\equiv}N\text{-}C(CH_3)_3$ [86] und im $Cl_3(THF)_2Ta{\equiv}N\text{-}C(CH_3){=}C(CH_3)\text{-}N{\equiv}TaCl_3(THF)_2$ [87] liegen Ta-N-Dreifachbindungen vor. Entsprechend sind die Abstände mit 177 und 175 pm kürzer als im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$.

Symmetrische Nitridobrücken M=N=M sind bisher schon für die Metalle M=Ru und Fe gefunden worden. Der Rutheniumkomplex $Ru_2NCl_8(H_2O)_2^{3-}$ [89,90] ist dabei dem $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ geometrisch analog. Es sind lediglich die axialen Halogenatome durch Wassermoleküle ersetzt. Der Ru-N-Abstand von 172 pm ist gut mit dem im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ gemessenen Wert vergleichbar, sofern man berücksichtigt, daß das Tantal einen um etwa 10 pm größeren Kovalenzradius aufweist. Eine

symmetrische Fe=N=Fe-Brücke mit einem Abstand Fe-N = 166 pm wird im μ-Nitrido-bis-[tetraphenylporphinatoeisen] gefunden [91].

Die Ta-Br-Abstände zu den äquatorialen Brom-Atomen entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Der gegenüber der Summe der Kovalenzradien (248 pm [84]) geringfügig erhöhte Abstandswert (251 pm, Tab. 12) erklärt sich durch die negative Ladung der $Ta_2NBr_{10}^{3-}$-Ionen, die zu einer zusätzlichen Abstoßung der Brom-Atome führt. Der Abstand zum axialen Brom-Atom ist mit 274 pm deutlich länger. Hier wirkt sich der Transeffekt der Ta-N-π-Bindung aus.

Die Atome Br(1)-Br(1') bzw. Br(1)-Br(2) sind mit ca. 356 pm in etwa gleich großer Entfernung voneinander , jedoch deutlich näher als der van-der-Waals-Abstand. Zwischen Liganden, die an dasselbe Zentralatom gebunden sind, zeigt sich dieser kurze Bindungsabstand häufig. Die Distanz der ekliptisch zueinander angeordneten Brom-Atome liegt mit 4,06 Å über dem zweifachen Ionenradius des Br^--Ions von 1,96 Å. Hier bestehen demnach keinerlei Wechselwirkungen.

Die Kationen $NH_4(1)$ haben 8 Brom-Atome im Abstand von 340 pm als nächste Nachbarn. Diese bilden einen Würfel mit der Symmetrie D_{4h}, der längs der 4-zähligen Achse leicht gedehnt ist. Das Koordinationspolyeder der Ammoniumionen $NH_4(2)$ ist ebenfalls ein Würfel, der allerdings stärker verzerrt ist. Seine Punktsymmetrie ist D_2. Vier deutlich weiter entfernte Brom-Atome, die mit einem Abstand $NH_4(2)$-Br(1') = 412 pm nur noch bedingt zur Koordinationsspäre gerechnet werden können, ergänzen den Würfel zu einem verzerrten Kuboktaeder.

1.4. Vergleich von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) mit $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)

Nach Kenntnis der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) gelang uns die Aufklärung einer weiteren Struktur von einer Verbindung, die Gegenstand einer früheren Arbeit war [49]. Bei dieser Verbindung handelt es sich letztendlich um die fehlgeordnete Phase des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$.

Einkristalluntersuchungen lieferten damals zwar ein tetragonales Kristallsystem mit den Gitterkonstanten

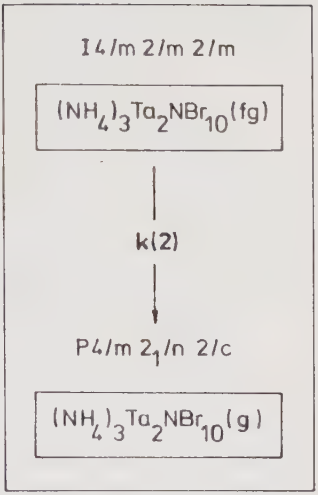
$$a = b = 7{,}4\ \text{Å} \qquad c = 18{,}7\ \text{Å}$$

und als Raumgruppe u.a. I4/mmm (Nr. 139 [74]), die Strukturaufklärung jedoch gelang nicht. Pulveraufnahmen von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) zeigten große Ähnlichkeit mit Film b) in Abb. 2.

Die PATTERSON-Synthesen von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) stimmen insofern überein, als beide einen Vektor zeigen, der zu kurz für irgendwelche Atom-Atom-Abstände ist. Dieser Vektor entspricht zwei Positionen, die spiegelbildlich zur ersten Winkelhalbierenden liegen (Abb. 9).

Unter Berücksichtigung der ähnlichen Gitterkonstanten von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) (siehe Tab. 9) sowie dem gruppentheoretischen Zusammenhang der beiden Raumgruppen P4/mnc und I4/mmm (P4/mnc ist maximale Untergruppe von I4/mmm [92,93] - siehe Abb. 14) wurde der Versuch unternommen, $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) als auf der Br-Position fehlgeordnete Struktur zu rechnen. Dieses Vorgehen erschien auch deshalb gerechtfertigt, da Ordnung-Unordnung-Phänomene gruppentheoretisch erklärbar sind.

Abb. 14: Schematische Darstellung [94] des Symmetrie-Abbaus von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(fg)$ zu $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ (k=klassengleicher Abbau).



1.5. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(fg)$

1.5.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(fg)$

$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(fg)$ entsteht nach kurzem Tempern von NH_4Br und $TaBr_5$ bei einer Temperatur von 390°C in evakuierten Glasampullen. Es fallen nebeneinander Einkristalle und mikrokristallines Produkt an. Die Identität der Einkristalle wurde durch eine GANDOLFI-Aufnahme gesichert (indiziertes GUINIER-Röntgendiagramm siehe Kap. D 6.).

Alle aufnahmetechnischen und rechnerischen Fakten können in B 1.3.1. nachgelesen werden.

Die BUERGER-Präzessionsaufnahmen von mehreren Schichtlinien um [001] und [110] lieferten die LAUE-Symmetrie 4/mmm und den BRAVAIS-Typ I (h+k+l=2n). Weitere systematische Auslöschungen wurden nicht beobachtet. Als Raumgruppen kamen somit folgende vier in Frage:

I4/mmm (Nr. 107) $I\bar{4}2m$ (Nr. 121)
$I\bar{4}m2$ (Nr. 119) I4/mmm(Nr. 139) [74]

Tab. 9 gibt die Kristalldaten wieder.

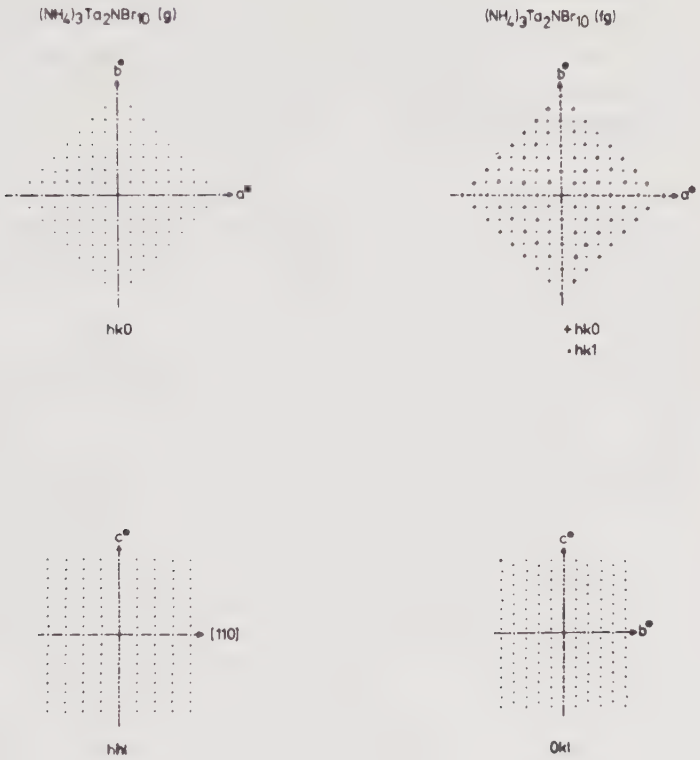
1.5.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)

Die Auswirkung der Ordnung bzw. Fehlordnung auf die BUERGER-Präzessionsaufnahmen ist in Abb. 15 zu erkennen. Wichtigster Unterschied ist, daß die Ordnung zusätzliche Reflexe erzeugt, die die Innenzentrierung aufheben.

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) bei monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^{\circ}$ bis 35° vermessen. Die erste Rechnung mit den gewonnenen Reflexen war die Korrektur in bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und den LORENTZ- und Polarisationsfaktor. Aus der anschließend durchgeführten Mittelung der symmetrieabhängigen Teile des reziproken Gitters resultieren 382 Reflexe, die sich vom Untergrund abhoben.

Die Durchführung aller Rechnungen geschah aufgrund der vorangegangenen Überlegungen von Beginn an in der Raumgruppe I4/mmm.

Abb. 15: BUERGER-Präzessionsaufnahmen von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)



Die Meßdaten wurden einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese unterworfen. Die erste Verfeinerung unter Eingabe der Ta-, N- und Br-Atome (keine NH_4^+-Ionen) lieferte einen R-Wert von 31,18%. Der Versuch, das Br(1)-Atom auf die Lage xxz zu setzen,unter gleichzeitiger Aufnahme der NH_4^+-Ionen in die Atomliste, ließ den Gütefaktor auf 17,78% sinken. Die x- und y-Parameter wurden jedoch von der Lage auf der Winkelhalbierenden weggeschoben, so daß schließlich alternative Splitpositionen von Br(1) mit statistisch halber

Besetzung berücksichtigt wurden. Unter Einbeziehung von anisotropen Temperaturfaktoren für die Tantal- und Brom-Atome pendelte sich der Gütefaktor bei 16,47% ein. Der relativ hohe Wert ist eine Folge der schlechten Qualität des Kristalls und der Fehlordnung, die nur ungenau durch das gewählte Modell beschrieben werden kann. Außerdem konnten nur 381 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ für die Rechnung verwendet werden.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 14-16 zusammengefaßt. Die F_o-F_c-Listen befinden sich in Kap. D 7. Den berechneten Strukturfaktoren F_c liegen die Werte aus den Tab. 14-16 zugrunde.

Tab. 14: Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten sowie isotrope Temperaturfaktoren B in $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg).
Die Parameter B sind mit 10^{-4} multipliziert und entsprechen dem Ansatz $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$.
Für Ta, Br(1) und Br(2) wurde B nach HAMILTON [76] aus den U_{ij}-Werten gemäß $B = 8\pi^2/3\Sigma\Sigma U_{ij}$ berechnet.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	x	y	z	B [pm^2]
NH_4(1)	0	0	0,5	0,01(1)
NH_4(2)	0	0,5	0,25	2,0 (2)
Ta	0	0	0,0999(3)	1,8 (1)
Br (1)	0,221(2)	0,261(2)	0,1066(5)	3,6 (1)
Br(2)	0	0	0,244 (1)	4,4 (1)
N	0	0	0	3,7 (3)

Tab. 15: Anisotrope Temperaturparameter der Tantal- und Brom-Atome von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg).
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz
$\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2} + U_{22}\cdot k^2\cdot b^{*2} + U_{33}\cdot l^2\cdot c^{*2} + 2U_{12}\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot c^* + 2U_{23}\cdot k\cdot l\cdot b^*\cdot c^* + 2U_{13}\cdot h\cdot l\cdot a^*\cdot c^*)]$.
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta	237(13)	237(13)	209(18)	0	0	0
Br(1)	440(94)	461(101)	611(44)	-105(56)	27(56)	-55(93)
Br(2)	702(72)	702(72)	261(60)	0	0	0

Tab. 16: Abstände [pm] und Winkel [Grad] in $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg). Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 14 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Bindende Abstände		Nichtbindende Abstände	
Ta-N	186,5(5)	Br (1)-Br(1')	356(1)
Ta-Br(1)	251,7(10)	Br (1)-Br(2)	359(1)
Ta-Br(2)	268,8(14)	Br (1)-N	321(1)
		NH_4(1)-Br(1'')	337(1)
		NH_4(2)-Br(1)	360(1)
		NH_4(2)-Br(2)	369(1)
		NH_4(2)-Br(1')	389(1)

Winkel	
Ta-N-Ta	180
N-Ta-Br(2)	180
Br(1)-Ta-Br(1')	90
Br(1)-Ta-Br(2)	87,1(3)
N-Ta-Br(1)	92,9(3)

1.6. Diskussion der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) und Vergleich mit der geordneten Modifikation

Eine genaue Charakterisierung der Komplexe $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) wurde in den letzten Kapiteln versucht.

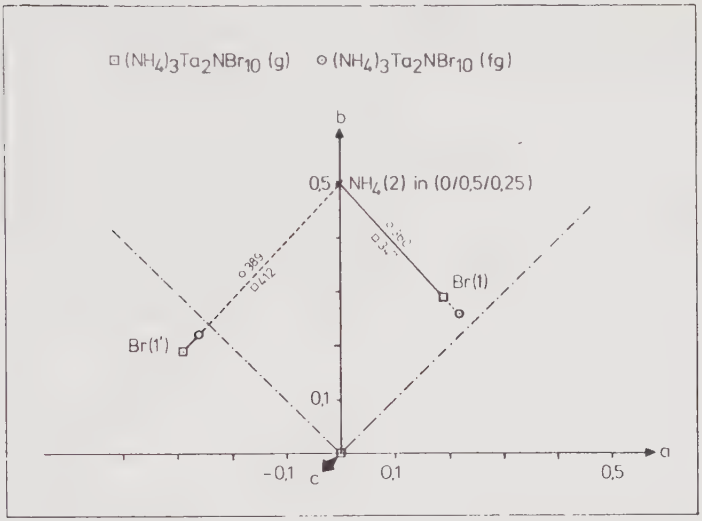
Auffallend beim Betrachten beider Strukturen ist die Position des Atoms Br(1) (Abb.9, Tab.13). In der geordneten Phase liegt es auf der Punktlage 16i(x,y,z), in der ungeordneten, statistisch jeweils zur Hälfte besetzt, auf 32o(x,y,z). Auch der Fall, daß die Punktlage 16m(x,x,z) besetzt wird, ist bekannt. Er wird in den Strukturen von $K_4Ru_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [77] und $K_4Re_2OCl_{10}\cdot H_2O$ [78] verwirklicht.

Die unterschiedlichen Werte der Gitterkonstanten c (1869 pm (fg)/1919 pm (g)) der beiden Phasen können nicht erklärt werden.

Erwartungsgemäß resultiert zum einen als Folge des Übergangs von der fehlgeordneten zur geordneten Phase eine, wenn auch geringe, Verkleinerung des Volumens ((fg):1015,73$\cdot 10^6$ pm^3 ⟶ (g):1013,97$\cdot 10^6$ pm^3), zum anderen eine Vergrößerung der röntgenographischen Dichte ρ_x ((fg):4,02 g/cm^3 ⟶ (g):4,03 g/cm^3) als Folge der dichteren Packung (siehe Tab.9).

Die Differenzierung der Abstände NH_2(2)-Br(1)- und NH_4(")-Br(1') verdeutlicht Abb. 16.

Abb. 16: Die $NH_4(2)$-Br(1)- und $NH_4(2)$-Br(1')-Abstände im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg)



1.7. Neue Hexahalogenokomplexe und ihre Bedeutung

In B 1.1. war schon ein Hinweis auf Hexabromo- bzw. -iodo-Komplexe gegeben worden. Es handelt sich dabei um NEt_4TaBr_6, NMe_4TaBr_6 und NEt_4TaI_6 [54,55]. Ziel unserer Untersuchungen im System $TaBr_5/NH_4Br$ war u.a. die Synthese von NH_4TaBr_6, in Ergänzung zum NH_4TaCl_6, das WEISHAUPT darstellte [39].

Ein Ergebnis der Abschnitte B 1.1. - 1.6. war nun, daß NH_4TaBr_6 nicht dargestellt werden kann, obwohl NEt_4TaBr_6, NMe_4TaBr_6 und NEt_4TaI_6 existent sind. Weitere eigene Versuche in den Systemen $P\emptyset_4Cl/TaCl_5$, $P\emptyset_4Br/TaBr_5$ führten zu den neuen Verbindungen $P\emptyset_4TaCl_6$ bzw. $P\emptyset_4TaBr_6$. Die Darstellung

beider Komplexe gelang in unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampullen. Die Verbindungen konnten über quantitative Analysen (s.Kap. D 3.6.) und FIR-Spektren abgesichert werden. Die aufgrund der O_h-Symmetrie einzige erlaubte IR-aktive Metall-Halogen-Valenzschwingung $\nu_{as}TaX_6$ lag in der Chloro-Verbindung bei 320 cm^{-1}, in der Bromo-Verbindung bei 213 cm^{-1}.

Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse und deren Vergleich mit anderen Arbeiten können Tab. 17 entnommen werden. Die Änderung der Schwingungsfrequenzen beim Übergang von Cl zu Br entspricht in etwa der rechnerischen Überlegung gemäß (7). Iod paßt sich in diese Reihe ein:

(7) $Cl:Br:I = 1/\sqrt{35,5} : 1/\sqrt{80} : 1/\sqrt{121} \approx 1/6 : 1/9 : 1/11$
$\approx 320 : 213 : 175$

Tab. 17 gibt einen Hinweis auf die Bildungstendenz von Hexahalogenokomplexen.

Tab. 17: Metallhalogen-Valenz-Schwingung $\nu_{as}TaX_6$ in TaX_6^--Komplexen

Komplex	$\nu_{as}(cm^{-1})$ [T_{1u}]	Literatur
$P\emptyset_4TaCl_6$	320	diese Arbeit
NH_4TaCl_6	321	[38]
NEt_4TaCl_6	320	[95]
$P\emptyset_4TaBr_6$	213	diese Arbeit
NEt_4TaBr_6	213	[95]
NH_4TaBr_6	nicht existent	diese Arbeit
NEt_4TaI_6	160	[55]

Entscheidend für die Bildung von Kristallgittern ist die Gitterenergie. Das Größenverhältnis der Anionen und Kationen spielt dabei eine wesentliche Rolle. In unserem Fall der Ammoniumsalze liegen ein kleines Kation und ein großes Anion vor. Die Erfahrung zeigt aber, daß große Anionen durch große Kationen stabilisiert werden. Beim Übergang vom NH_4^+- zum NMe_4^+-, NEt_4^+- oder $P\emptyset_4^+$-Ion wird dieser Tatsache Rechnung getragen, was durch die Existenz der Tetraalkyl-Ammonium- bzw. -Phosphonium-Hexahalogenotantalate belegt wird.

Für einen Festkörper der Summenformel NH_4TaBr_6 besteht somit keine Möglichkeit, über die Gitterenergie den entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung zu erhalten. Nach dem Reaktionsmechanismus zur Bildung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) (siehe Kap. B 1.2.1.) ist zudem wahrscheinlich, daß NH_4TaBr_6 auch nicht in Form einer Zwischenstufe auftaucht.

In B 1.1. wurden die existierenden TaX_6^--Komplexe der anderen Halogene (X=F,Cl) erwähnt. Tab. 18 zeigt eine Übersicht aller Hexahalogenokomplexe des Tantals.

Tab. 18: Hexahalogenokomplexe des Tantals

NH_4F	+ TaF_5	⟶	NH_4TaF_6	[25,26]
NH_4Cl	+ $TaCl_5$	⟶	NH_4TaCl_6	[39]
NH_4Br	+ $TaBr_5$	⟶	$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$	diese Arbeit
$(NR_4)X$	+ TaX_5	⟶	NR_4TaX_6	[51,55](R=Alkyl/X=Cl,Br,I)
$P\emptyset_4X$	+ TaX_5	⟶	$P\emptyset_4TaX_6$	diese Arbeit(X=Cl,Br)

2. Das System TaI_5/NH_4I

2.1. Vorbemerkungen

In den Kapiteln B 1.1.-1.7. wurde neben der Beschreibung des Systems $TaBr_5/NH_4Br$ versucht, einen Vergleich der Systeme TaF_5/NH_4F, $TaCl_5/NH_4Cl$ und $TaBr_5/NH_4Br$ anzustellen. Um eine umfassendere Aussage über das Ammonolyseverhalten in diesen Systemen machen zu können, erschien es sinnvoll, zusätzlich das System TaI_5/NH_4I einer Betrachtung zu unterziehen. Was war nun von dieser Erweiterung zu erwarten?

Betrachtet man die Komplexe NH_4TaF_6, NH_4TaCl_6 und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$, so zeigt sich die Bildung eines Nitrids anstelle eines Hexahalogenometallats zum ersten Mal beim Übergang vom Chlor zum Brom. Ähnliches sollte beim Übergang vom Brom zum Iod zu beobachten sein. Eine Fortsetzung obiger Reihe mit einer Verbindung der Summenformel NH_4TaI_6 ist deshalb kaum wahrscheinlich, was auch die Überlegungen in Kap. B 1.7. unter Berücksichtigung des größeren Ionenradius des Iodid-Ions von 220 pm (Br: 196 pm) belegen. Eher anzunehmen wäre also eine Ammonolyse wie beim $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$.

2.2. Umsetzungen zwischen TaI_5 und NH_4I - Schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen

Die Versuche wurden in Anlehnung an das System $TaBr_5/NH_4Br$ in evakuierten Glasampullen durchgeführt. Bei einem Molverhältnis von TaI_5 : NH_4I = 1 : 5 und einer Reaktionszeit zwischen 12 und 24 Stunden wurde eine Reaktion erstmals bei ungefähr 400°C beobachtet. Das Reaktionsprodukt, stark mit NH_4I verunreinigt, fiel zum einen in Form schwarzer verwachsener Kristalle, zum anderen als schwarzes, sehr hydrolyseempfindliches Pulver an.

BUERGER-Präzessionsaufnahmen führten aufgrund der Verwachsungen der sehr kleinen Kristalle zu keinem auswertbaren Ergebnis. Indizierungsversuche der GUINIER-Röntgenaufnahmen (siehe Kap. D 6.) ließen nicht erkennen, ob Kristalle und Pulver identisch waren.

Hinweise auf das Reaktionsprodukt gaben jedoch IR- und FIR-Spektren, die in Abb. 17 zu sehen sind.

Unter Bezug auf Kap. B 1.2.3. handelt es sich bei den Frequenzen 3130 cm^{-1}, 3010 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} und 1395 cm^{-1} um Schwingungen des NH_4^+-Ions. Die Schwingungen bei 229 cm^{-1}, 174 cm^{-1}, 170 cm^{-1} und 146 cm^{-1} dürften alle von Ta-I-Gruppen stammen.

Die Banden bei 925 cm^{-1} und 675 cm^{-1} verdienen eine genauere Betrachtung. Zu deren Verständnis wird die Interpretation des IR-Spektrums von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ (s.Kap. B 1.2.3. b)) herangezogen.

In Anlehnung an das HCl_2^--Ion war für $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ die ν_{as}-Schwingung der Bande bei 985 cm^{-1}, die δ-Schwingung der Bande bei 735 cm^{-1} zugeordnet worden. Tab. 4 (S.19) faßte dieses Vorgehen zusammen, Tab. 19 stellt die Ergänzung zu Tab. 4 für das TaI_5/NH_4I-Reaktionsprodukt dar. Da kein Raman-Spektrum vorliegt, kann über die symmetrische Brückenschwingung ν_sTaNTa keine Aussage gemacht werden.

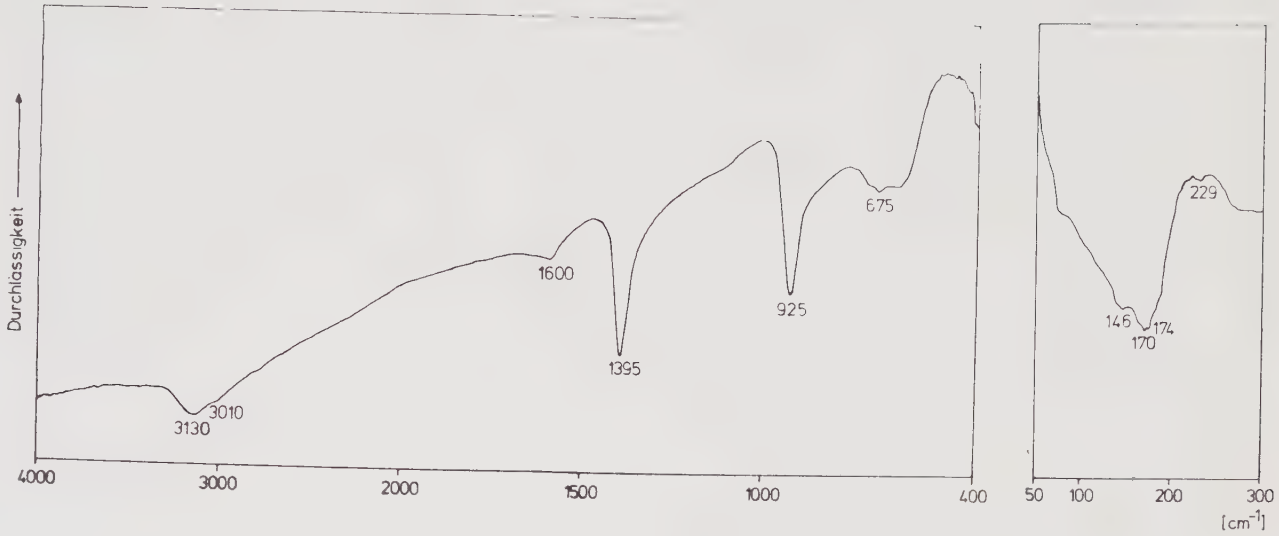
Tab. 19: ν_{as}-, δ-Schwingung im Reaktionsprodukt des Systems TaI_5/NH_4I (Frequenzen in cm^{-1}) - Ergänzung zu Tab. 4 (siehe Kap. B 1.2.3. b))

	TaI_5/NH_4I
ν_s	-
δ	675
ν_{as}	925
Verh. ν_{as}/δ	1,370
N : TaI_5	1:58,25

Diese Interpretationen bedürfen sicherlich noch einer Bestätigung durch eine Röntgenstrukturanalyse. Es wäre jedoch denkbar, daß hier ein $Ta_2NI_{10}^{3-}$-Ion vorliegt.

Neuere Untersuchungen von HÖRNER [96] deuten die Richtigkeit dieser Vermutung an.

Abb. 17: IR- und FIR-Spektren des Reaktionsproduktes zwischen TaI_5 und NH_4I



3. Das System $NbBr_5/NH_4Br$

3.1. Vorbemerkungen

Die Chemie der Niob-Halogen-Verbindungen ist zumindest bezüglich des Fluors weitgehend analog den Verhältnissen beim Tantal. Auch hier werden Komplexe wie NbF_6^-, NbF_7^{2-} und NbF_8^{3-} gefunden [25,26,51-53]. Beim Übergang zum Chlorid gelten diese Ähnlichkeiten nur noch mit Einschränkungen. Wesentlicher Grund ist die leichtere Reduzierbarkeit des Niobs bei höheren Temperaturen. Folge davon ist das Auftreten zweier Hexachlorokomplexe mit Niob in den Oxidationsstufen +IV und +V. Beide - $(NH_4)_2NbCl_6$ und NH_4NbCl_6 - konnten von WEISHAUPT dargestellt werden [39]. Analog dem Tantal existieren Hexabromo- bzw. -iodo-Komplexe des fünfwertigen Niobs mit NH_4^+ als Kation nicht. Dagegen finden sich diese Komplexe wieder mit Tetraalkylammoniumionen, wie z.B. in NEt_4NbBr_6, NMe_4NbBr_6 und NEt_4NbI_6 [53-55]. Über Reaktionen von $NbBr_5$ mit NH_4Br ist bis jetzt nichts bekannt.

3.2. Ammonium-Tribromonitridoniobat(V) - $(NH_4)[NbNBr_3]$

3.2.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)[NbNBr_3]$ - IR/FIR-Spektren und quantitative Analyse

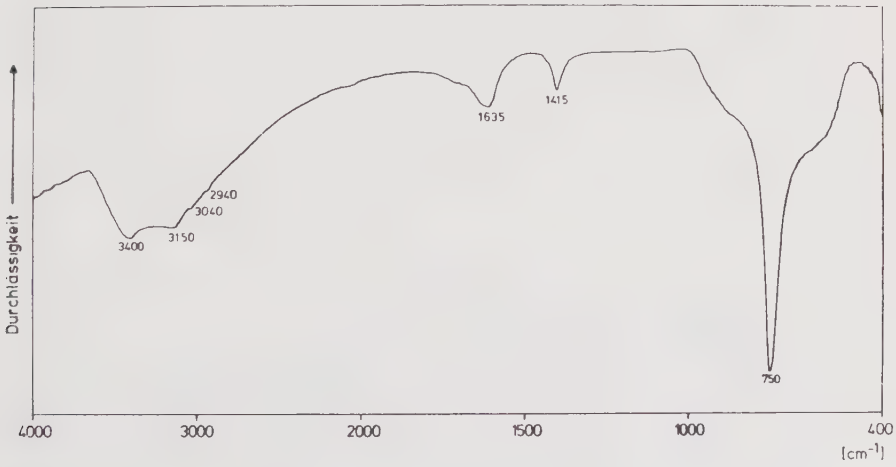
Die Darstellung gelang in evakuierten Glasampullen zwischen 215°C und 350°C. Das Molverhältnis wurde von 1:4 bis 1:5,35 ($NbBr_5$:NH_4Br) variiert. Es handelte sich bei 215°C zum einen um ein Produkt feinster hellgelber Nadeln, die über die ganze Innenwand der Ampulle netzförmig angeordnet sind, zum anderen um dunkelbraunes Pulver, dessen hauptsächlicher Bestandteil NH_4Br war. Mit Steigerung der Reaktionstemperatur bis 350°C erfuhr die Zusammensetzung der Nadeln keine weitere nachweisbare Änderung. Nach GUINIER-Röntgendiagrammen enthielt sie auch kein überschüssiges NH_4Br mehr (s.Kap. D 6.).

Die Weiterverarbeitung gestaltete sich aufgrund der Konsistenz als ziemlich schwierig. Das Produkt ist sehr leicht und haftet durch elektrostatische Aufladung an sämtlichen Hilfswerkzeugen, mit denen es in Berührung gebracht wird. Die Ausbeute der Reaktionen war sehr gering, was sich aus dem Vergleich des zusätzlich anfallenden dunkelbraunen Produktes, das nach den GUINIER-Aufnahmen als kristallinen Anteil fast ausschließlich NH_4Br enthielt, und der angefallenen Menge der Nadeln ergab.

Es gelang trotz dieser ungünstigen Voraussetzungen IR- und FIR-Spektren aufzunehmen bzw. eine quantitative Analyse durchzuführen.

Wie man in Abb. 18 sieht, ist auffälligstes Merkmal des IR-Spektrums die Bande bei 750 cm^{-1}. Sie liegt im Bereich der Nb-O- bzw. Nb-N-Schwingungen. Für $NbOCl_3$ wird eine Nb-O-Nb-Valenzschwingung bei 770 cm^{-1} angegeben [114, S. 585].

Abb. 18: IR-Spektrum des $(NH_4)[NbNBr_3]$



Da der KBr-Pressling nach Ende der Messung noch gelb war, das Netzprodukt jedoch nach hydrolytischer Zersetzung weiß ist, dürfte es sich hier um eine Nb-N- und nicht um eine Nb-O-Schwingung handeln. In Übereinstimmung mit den Strukturüberlegungen von Kap. B 3.2.2. wird der Frequenz bei 750 cm^{-1}, unter Vergleich mit Frequenzen von Me≡N-, Me=N- und Me-N-Schwingungen (Me=Metall), die Schwingung ν_{as}NbNNb einer Nb=N-Nb-Gruppierung zugeordnet.

Bei den restlichen Banden handelt es sich, bis auf die bei 3400 cm^{-1} (wahrscheinlich H_2O), im Einklang mit B 1.2.3. a) um NH_4^+-Schwingungen. Aussagen zur K.Z.[x)] des NH_4^+-Ions können ohne Kenntnis der Struktur nicht getroffen werden [61]. Die Auflösung des FIR-Spektrums war sehr schlecht (ebenfalls eine Folge der Konsistenz des Produkts, es ließ sich sehr schlecht mit Polyethylen verreiben), so daß damit keine Aussagen auf Nb-Br-Schwingungen möglich waren.

Die quantitative Analyse (s.Kap.D 3.2.) lieferte ein Atomverhältnis von Nb:Br:N:H = 2:6:1:8. Diese Werte ergeben in stöchiometrischer Hinsicht kein befriedigendes Ergebnis. Wenn man berücksichtigt, daß die Stickstoff-Werte aus Nitrido-Verbindungen häufig zu niedrig und die Brom-Werte nach der hier angewandten Analysenmethode einer großen Streuung unterliegen, könnte im Einklang mit dem IR-Spektrum, das zumindest zwei Stickstoff-Atome, eins für die NH_4^+- und eins für die Nb-N-Gruppe, verlangt, eine Verschiebung zu Nb:Br:N:H = 2:6:4:8 = 1:3:2:4 durchaus denkbar sein.

Als Ergebnis dieser Überlegungen erscheint gemäß (8) die Summenformel $(NH_4)[NbNBr_3]$ wahrscheinlich.

(8) $\quad 2\ NH_4Br + NbBr_5 \longrightarrow (NH_4)[NbNBr_3] + 4\ HBr$

---

x) K.Z. = Koordinationszahl

3.2.2. Kristallisationsversuche - Strukturvorschlag für $(NH_4)[NbNBr_3]$

Zur Herstellung von geeigneten Einkristallen wurde versucht, nur die vernetzten Kristallnadeln in erneut abgeschmolzenen Glasampullen länger zu tempern. Es bildeten sich dabei ungefähr 0,5 cm lange, dunkelgelbe und etwas stärkere Nadeln, zudem noch hellbraune Kristalle, auf denen manche Nadeln zu wachsen schienen. Von beiden wurde versucht, BUERGER-Präzessionsdiagramme herzustellen. In keinem Fall beobachtete man eine Röntgenbeugung. Nochmalige Temperversuche, speziell der hellbraunen Kristalle, lieferten keine besseren Ergebnisse.

Damit blieb nur noch der Versuch einer Strukturdeutung im Vergleich mit ähnlich aufgebauten Verbindungen, von denen die in Tab. 20 aufgeführten herangezogen werden. Dabei handelt es sich neben Nitrido- auch um Oxo-Komplexe, die in unterschiedlichen Strukturen, zum einen als Ketten, zum anderen als tetramere Einheiten, vorkommen.

Tab. 20: Oxo- bzw. Nitrido-Halogeno-Komplexe

$NbOCl_3$	Doppelkette	[97]
$ReNCl_4$	Einfachkette	[98]
$WOCl_4$	Einfachkette	[99]
$[MoNCl_3]_4$	Ringstruktur	[100]

Alle Metalle erreichen in den Komplexen die Koordinationszahl 6. Bei den Verbindungen $[MoNCl_3]_4$, $WOCl_4$ und $ReNCl_4$ spielen dabei asymmetrische Stickstoff- bzw. Sauerstoffbrücken eine wesentliche Rolle [100,99,98]. Der längere Mo-N- bzw. W-O- bzw. Re-N-Abstand entspricht der Assoziation

einzelner Einheiten. Beim $[MoNCl_3]_4$ kommt es zu tetrameren Ringen, beim $WOCl_4$ und $ReNCl_4$ zu über Spitzen verknüpften Oktaederketten.

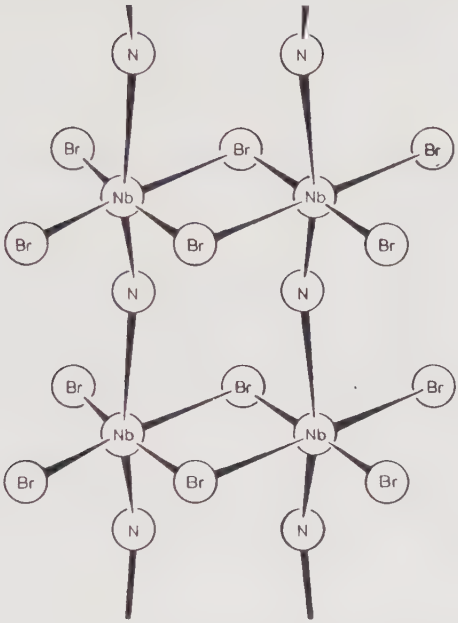
Anders sieht es beim $NbOCl_3$ aus, in dem zwei $NbCl_3$-Einheiten analog der Dimerisierung des $NbCl_5$ zum Nb_2Cl_{10} eine ebene Nb_2Cl_6-Einheit bilden [97]. Durch symmetrische Sauerstoffbrücken sind diese derart verbunden, daß zwei kantenverknüpfte Oktaeder-Ketten entstehen. Das Nb-Atom erhält dadurch vollständige oktaedrische Umgebung.

Zur Untersuchung, welche der drei Verknüpfungen im Falle des $(NH_4)[NbNBr_3]$ vorliegt, müssen die IR-Spektren herangezogen werden. Diese liefern für $[MoNCl_3]_4$ und $ReNCl_4$ Frequenzen oberhalb 900 cm^{-1}. Zum Teil werden Aufspaltungen in Dubletts beobachtet [12,101]. Ähnliches findet man auch bei $MoOCl_4$ [102], bei $MoNBr_3$ [103], $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ [104] und $[WNCl_3 \cdot POCl_3]_4 \cdot 2\ POCl_3$ [105].

Der Wert von 750 cm^{-1} für eine Nb-N-Schwingung kann aufgrund obiger Ergebnisse nur einer Nb-N-Doppelbindung zugeordnet werden, da Nb-N-Einfachbindungen erst unterhalb von 500 cm^{-1} zu finden sind. Strukturverhältnisse wie beim $[MoNCl_3]_4$, obwohl hier das Atomzahlenverhältnis übereinstimmen würde, und beim $ReNCl_4$ scheiden also aus. Am ehesten scheint die Ähnlichkeit zum $NbOCl_3$ gegeben. Der symmetrischen Sauerstoff-Brücke entspräche dann eine leicht gewinkelte Stickstoff-Brücke Nb=N-Nb.

Zusammenfassend und aufgrund des Kristallwachstums wird damit in Einklang mit $NbOCl_3$ für $(NH_4)[NbNBr_3]$ die in Abb. 19 wiedergegebene Struktur vorgeschlagen. Sie ist aus ebenen Nb_2Br_6-Einheiten, die über Stickstoff-Brücken verbunden sind, aufgebaut. Über die Lokalisierung der NH_4^+-Ionen kann mit den wenigen Informationen keine Aussage getroffen werden.

Abb. 19: Strukturvorschlag für $(NH_4)[NbNBr_3]$



3.3. Diammonium-Hexabromoniobat(IV) - $(NH_4)_2NbBr_6$

3.3.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)_2NbBr_6$

Die Darstellung wurde in evakuierten Glasampullen im Molverhältnis 7:3 (NH_4Br:$NbBr_5$) bei 500°C durchgeführt (9) [39].

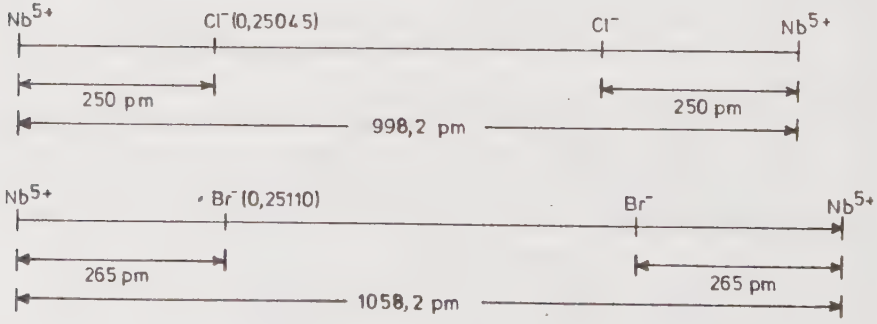
(9) $2\ NH_4Br + NbBr_5 \longrightarrow (NH_4)_2NbBr_6 + 1/2\ Br_2$

$(NH_4)_2NbBr_6$ kristallisiert in schwarz-grün glänzenden Oktaedern. Diese Oktaeder befanden sich immer an dem dem Reaktionsgemisch gegenüberliegenden Ende der Glasampulle. An Luft zersetzten sich die Kristalle innerhalb kurzer Zeit.

3.3.2. Bestimmung und Beschreibung der Struktur von $(NH_4)_2NbBr_6$

Die Identifizierung gelang zunächst anhand von GUINIER-Röntgendiagrammen. Im Vergleich zu $(NH_4)_2NbCl_6$, das kubisch mit der Gitterkonstanten a = 998,2 pm [39] kristallisiert, war eine Vergrößerung der Gitterkonstanten a zu erwarten. Der Radienunterschied zwischen Cl^- und Br^- in der Koordinationszahl 6 beträgt 15 pm (Cl^- : 181 pm, Br^- : 196 pm) [106]. Anhand Abb. 20, die die Abstände im $(NH_4)_2NbCl_6$ und $(NH_4)_2NbBr_6$ wiedergibt, berechnet sich eine Vergrößerung von 4·15 pm = 60 pm auf 1058,2 pm.

Abb. 20: Abstände auf den Achsen im $(NH_4)_2NbCl_6$ und $(NH_4)_2NbBr_6$

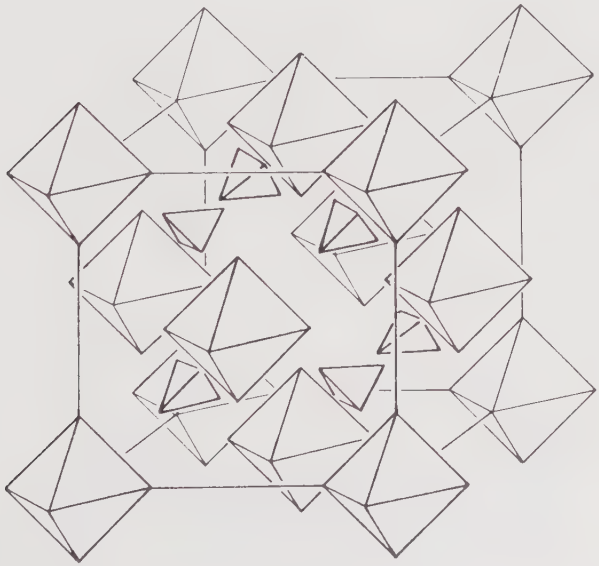


Die Reflexe auf den GUINIER-Röntgendiagrammen mußten demnach beim Übergang vom $(NH_4)_2NbCl_6$ zum $(NH_4)_2NbBr_6$ eine Verschiebung zu niedrigeren θ-Werten zeigen, was auch beobachtet wurde. Durch Verfeinerung der Gitterkonstanten mit allen Interferenzen der GUINIER-Aufnahme wurde a zu 1055,4(1) pm berechnet. Mit diesem Wert gelang auch die Indizierung des GUINIER-Films (s.Kap. D 6.).

Zum gleichen Ergebnis kam die Auswertung einer um [110] aufgenommenen BUERGER-Präzessionsaufnahme.

$(NH_4)_2NbBr_6$ kristallisiert analog dem $(NH_4)_2NbCl_6$ im K_2PtCl_6-Typ. Der Strukturaufbau ist in Abb. 21 zu sehen. Tab. 21 faßt die kristallographischen Daten zusammen. Den Ortsparametern der Brom-Atome liegt die Abb. 20 zugrunde.

Abb. 21: Darstellung der Struktur des $(NH_4)_2NbBr_6$ (Oktaeder: $NbBr_6^{2-}$, Tetraeder: NH_4^+)



Tab. 21: Kristallographische Daten des $(NH_4)_2NbBr_6$

a = 1055,4(1) pm
Z = 4

Raumgruppe: Fm3m (Nr. 225) [74]

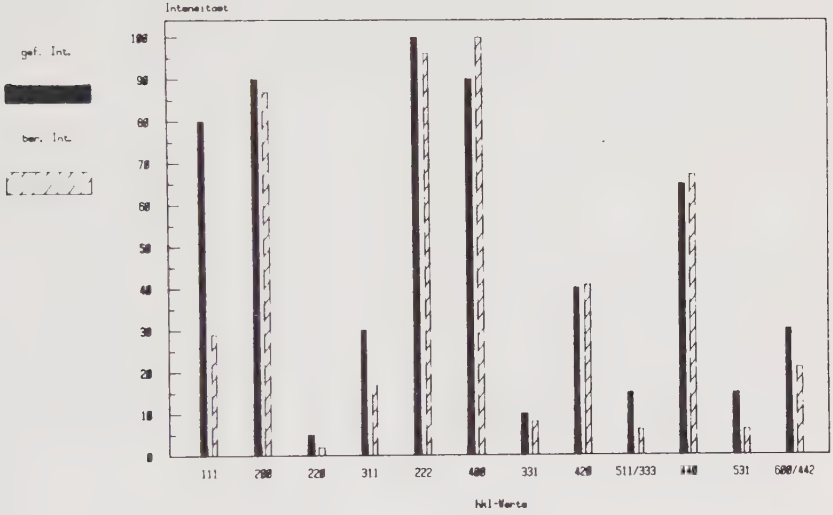
$V = 1175,4 \cdot 10^6$ pm^3
$\rho_x = 3,44$ g/cm^3

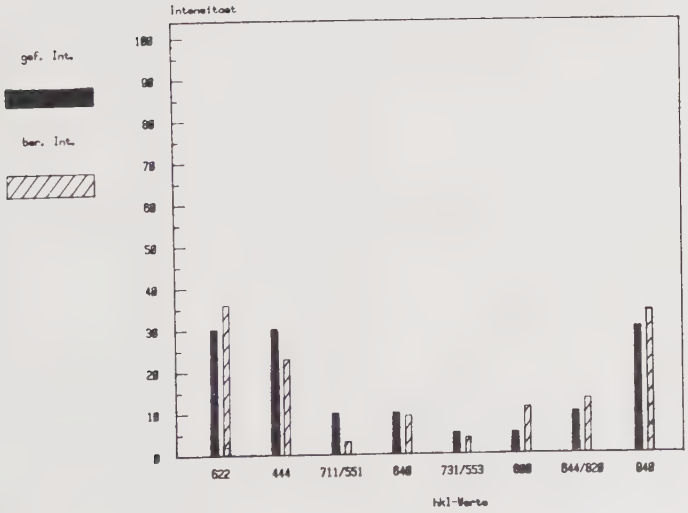
Punktlagen:

Nb	4a	0	0	0
NH_4	8c	0,25	0,25	0,25
Br	24e	0,25110	0	0
		0	0,25110	0
		0	0	0,25110

Mit den in Tab. 21 aufgeführten Lagen wurden nun die theoretischen Intensitäten mit Hilfe des Programms LAZY-PULVERIX berechnet. Dabei zeigte sich, bis auf den Reflex (111), eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten, was die Richtigkeit der Struktur belegte. Das Ergebnis des Vergleiches zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten zeigt Abb. 22.

Abb. 22: Vergleich der gefundenen und berechneten Intensitäten von $(NH_4)_2NbBr_6$





3.3.3. Magnetische Messung von $(NH_4)_2NbBr_6$

Die magnetische Messung ergab für $(NH_4)_2NbBr_6$ einen temperaturabhängigen Paramagnetismus entsprechend der d^1-Elektronenkonfiguration des Nb^{4+}. Tab. 22 und Abb. 23 zeigen die Temperaturabhängigkeit der für den Diamagnetismus der Ionen korrigierten, reziproken molaren Suszeptibilität. μ_{exp} wurde nach (10) brechnet.

(10) $$\mu_{exp} = 2{,}83 \cdot \sqrt{\chi_{mol}} \cdot T \quad [B.M.]$$

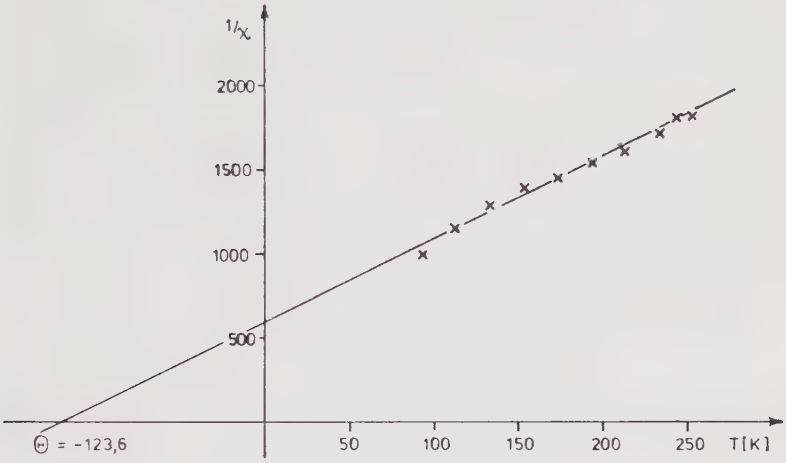
Die rechnerische lineare Extrapolation der Meßwerte auf $1/\chi = 0$ führt auf eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta = -123{,}6$ K. Die Curie-Weiss-Konstante ergibt sich aus der Steigung der Curie-Weiss-Geraden zu $C = 0{,}204$. Die Ausgleichsgerade durch die Meßwerte besitzt die Gleichung (11) - berechnet nach [106], S. 196:

(11) $$1/\chi_{mol} = 605{,}5 + 4{,}9 \cdot T$$

Tab. 22: Ergebnis der magnetischen Messung von $(NH_4)_2NbBr_6$

T [K]	$\chi_{mol} \cdot 10^4$ [cm^3/Mol]	$1/\chi_{mol}$ [Mol/cm^3]	μ_{exp} [B.M.]
93,2	9,91	1009	0,860
113,2	8,54	1171	0,880
133,2	7,75	1290	0,909
153,2	7,15	1399	0,936
173,2	6,84	1462	0,974
193,2	6,45	1550	0,999
213,2	6,20	1613	1,029
233,2	5,78	1732	1,038
243,2	5,55	1820	1,040
253,2	5,43	1839	1,049

Abb. 23: $1/\chi$-T-Diagramm von $(NH_4)_2NbBr_6$



Die Werte des magnetischen Moments μ_{exp} von $(NH_4)_2NbBr_6$ sind in Tab. 23 Ergebnissen von FOWLES [107], der die magnetischen Eigenschaften von $[(C_2H_5)_4N]_2NbCl_6$ und $[(C_2H_5)_4N]_2NbBr_6$ untersuchte, gegenübergestellt. Diese Werte weichen alle stark vom theoretisch erwarteten spin-only-Wert ab (12) (S = 1/2):

(12) $$\mu_{eff} = 2 \cdot \mu_B \cdot \sqrt{S(S+1)} = 1{,}73 \text{ B.M.}$$

Ähnliches fand auch WEISHAUPT beim $(NH_4)_2NbCl_6$ [39].

Tab. 23: μ_{eff}- bzw. μ_{exp}-Werte von Hexahalogenoniobaten(IV)

$(NH_4)_2NbBr_6$ (diese Arbeit)				
	T	=	93,2 K	- 253,2 K
	μ_{exp}	=	0,860 B.M.	- 1,049 B.M.
$[(C_2H_5)_4N]_2NbCl_6$ [107]				
	T	=	93 K	- 253 K
	μ_{eff}	=	0,83 B.M.	- 1,09 B.M.
$[(C_2H_5)_4N]_2NbBr_6$ [107]				
	T	=	93 K	- 253 K
	μ_{eff}	=	1,20 B.M.	- 1,22 B.M.

Diese Abweichung ist auf die Struktur des $(NH_4)_2NbBr_6$ zurückzuführen, die gemäß B 3.3.2. durch die Struktur des K_2PtCl_6 beschrieben werden kann. Es liegen demnach isolierte $NbBr_6^{2-}$-Oktaeder in so großen Abständen untereinander vor, daß direkte Wechselwirkungen in Form von Metall-Metall-Bindungen oder Superaustausch auszuschließen sind. Die Abweichung im vorliegenden Fall wird durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht [108-110], welche in der strengen O_h-Symmetrie des Komplexes ihre Ursache besitzt.

Der Kristallfeldgrundterm für Niob in der Oxidationsstufe +IV, d.h. einer d^1-Konfiguration, ist ein $^2T_{2g}$-Term als Folge der Ligandenfeldaufspaltung des spektroskopischen Grundzustands ^2D im freien Ion beim Übergang zum oktaedrischen Kristallfeld. Durch Spin-Bahn-Kopplung ist ein solcher Term zusätzlich geringfügig aufgespalten, die Entartung also aufgehoben. Dadurch werden die Bahnmomente teilweise unterdrückt. Da jedoch die Aufspaltung

in der Größenordnung von kT liegt, erfolgt eine BOLTZMANN-Verteilung der Ionen auf die Spaltzustände, wodurch das verbleibende Bahnmoment von der Temperatur abhängig wird. Die entscheidende Größe für das magnetische Moment ist hier das Verhältnis von Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζd^r zu kT. Proportionalitätsfaktor ist der Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ.

Die folgenden Rechnungen, notwendig geworden aufgrund fehlender Angaben über Nb^{4+}, orientieren sich an FEURER [109] und WEISS, WITTE [108].

Für λ gilt (13):

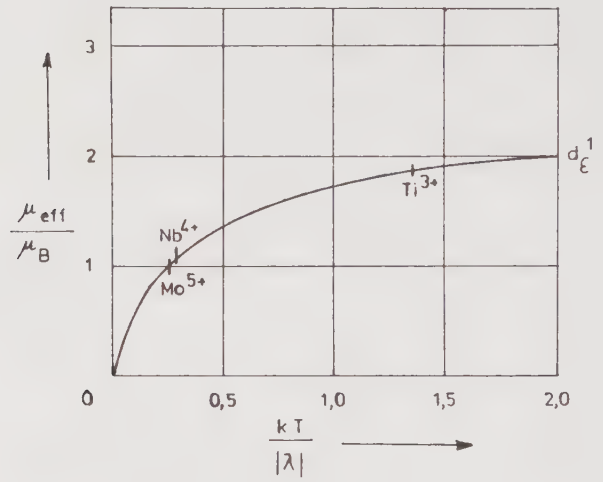
(13) $$\lambda = \frac{\pm\zeta d^r}{2S}$$ wobei: + für $r < 4$
- für $r > 5$

DUNN [111] hat Spin-Bahn-Kopplungskonstanten für die meisten Übergangsmetallionen berechnet. Für das freie Nb^{4+}-Ion findet man $\zeta d^1 = 750\ cm^{-1}$. Somit ergibt sich (14):

(14) $$\lambda = \frac{+750\ cm^{-1}}{2 \cdot 1/2} = 750\ cm^{-1}$$

KOTANI [112] hat für den Fall oktaedrischer Symmetrie des Kristallfeldes für die Konfiguration t_{2g}^1 die theoretischen magnetischen Momente als Funktion von $kT/|\lambda|$ berechnet und im Diagramm dargestellt (s.Abb. 24). In diesen Berechnungen wurde für λ der Spin-Bahn-Kopplungsparameter des freien Ions für T = 300 K eingesetzt. Das fehlende ($kT/|\lambda|$; μ_{eff}/μ_B)-Werte-Paar für Nb^{4+} wurde in dieses Diagramm mit aufgenommen.

Abb. 24: Effektive Zahl Bohrscher Magnetonen von Ionen mit $^2T_{2g}$-Kristallfeldgrundterm als Funktion von $kT/|\lambda|$ (Elektronenkonfiguration d^1) [108,112]



Mit dem Wert der Boltzmannkonstanten k = 0,695 cm^{-1} und T = 300 K folgt für Nb^{4+} das Wertepaar (0,28; 1,1). Um über den ganzen Meßbereich einen Vergleich anstellen zu können, wurde zusätzlich noch das Wertepaar für T = 100 K ermittelt: (0,09; 0,6).

Als Ergebnis dieser Rechnungen stehen nun den experimentell ermittelten Werten von μ_{exp} = 0,860 B.M. - 1,049 B.M. die nach KOTANI [112] berechneten magnetischen Momente μ_{eff} = 0,6 B.M. - 1,1 B.M. gegenüber. Diese Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der Annahme, daß die Abweichung des μ_{exp}-Wertes vom spin-only-Wert in einer Spin-Bahn-Kopplung ihre Ursache hat.

Die Werte von FOWLES et al. [107] und WEISHAUPT [39] können aufgrund desselben Hintergrunds gedeutet werden.

3.4. Thermische Zersetzung von $(NH_4)[NbNBr_3]$ und $(NH_4)_2NbBr_6$

Wie schon die Gleichungen (8) und (9) in den Kapiteln B 3.2.1. bzw. 3.3.1. zeigten, entsteht bei gleichem Verhältnis der Ausgangsverbindungen $NbBr_5$ und NH_4Br je nach Temperatur zum einen $(NH_4)[NbNBr_3]$ zum anderen $(NH_4)_2NbBr_6$. Interessant war nun noch, inwieweit eine Umwandlung des $(NH_4)[NbNBr_3]$ ins $(NH_4)_2NbBr_6$ möglich wäre. Dabei zeigte sich, je nach Reaktionsbedingungen anderes Verhalten. Ausgehend von $NbBr_5/NH_4Br$ in evakuierten Glasampullen konnten bei durchgehendem Tempern bis 650°C drei Stufen beobachtet werden (15):

(15)
$$2\ NH_4Br + NbBr_5 \longrightarrow (NH_4)[NbNBr_3] + 4\ HBr$$
$$(NH_4)[NbNBr_3] + 4\ HBr \longrightarrow (NH_4)_2NbBr_6 + 1/2\ Br_2$$
$$(NH_4)_2NbBr_6 \longrightarrow NbN + NH_4Br + 4\ HBr + 1/2\ Br_2$$

Ein Öffnen der Ampulle auf der Stufe des $(NH_4)[NbNBr_3]$ und anschließendem Abschmelzen (wieder unter Vakuum) führte bei 650°C direkt zu NbN, die Zwischenstufe $(NH_4)_2NbBr_6$ konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden, da ihre Bildung HBr erfordert (16):

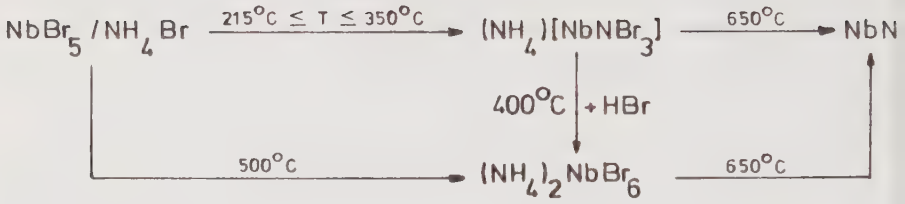
(16) $$(NH_4)[NbNBr_3] \xrightarrow{650^\circ C} NbN + NH_4Br + Br_2$$

Entsprechendes ergab sich beim $(NH_4)_2NbBr_6$ (17):

(17) $$(NH_4)_2NbBr_6 \xrightarrow{650^\circ C} NbN + NH_4Br + 4\ HBr + 1/2\ Br_2$$

Die Reaktionen im System $NbBr_5/NH_4Br$ zeigt zusammenhängend Abb. 25 .

Abb. 25 : Reaktionen im System $NbBr_5/NH_4Br$



3.5. Schlußbemerkungen

Trotz der nicht vollständigen Absicherung des Nitridokomplexes $(NH_4)[NbNBr_3]$ zeigen sich im System $NbBr_5/NH_4Br$ ähnliche Ammonolysereaktionen wie im System $TaBr_5/NH_4Br$. In Kap. B 1.7. ging es um die Frage der Existenz des Salzes NH_4TaBr_6. In Übereinstimmung mit den dort angestellten Überlegungen kann angenommen werden, daß NH_4NbBr_6 nicht existiert.

Auch hier zeigt das Vorliegen von Verbindungen wie NEt_4NbBr_6, NMe_4NbBr_6 und NEt_4NbI_6 [53-55], zumal nur minimaler Unterschied zwischen den Ionenradien von Nb^{5+} und Ta^{5+} besteht, daß zur Stabilisierung des Anions $NbBr_6^-$ große Kationen erforderlich sind (Ionenradien in [106]).

Brachte schon der Übergang vom Fluor zum Chlor Änderungen im Komplexverhalten (s.Kap. B 3.1.), so setzt sich die Tendenz beim Übergang vom Chlor zum Brom weiter fort. Ein Ausdehnen der Versuche auf das System NbI_5/NH_4I erscheint deshalb sinnvoll. Erste Ergebnisse von HÖRNER [96] liegen hierzu bereits vor.

4. Das System VCl_3/NH_4Cl

4.1. Vorbemerkungen

Als Fortsetzung zu den Ammonolysereaktionen mit Niob- und Tantal-Halogeniden wurde nun versucht, durch Festkörperreaktionen zwischen Ammoniumhalogenid und Vanadiumhalogenid zu Vanadium-Stickstoff-Bindungen zu kommen.

Im System V/Cl sind bis jetzt folgende anionischen Komplexe bekannt:

V(III) : $V_2Cl_9^{3-}$ [114]

V(IV) : VCl_6^{2-} [10]

V(V) : -

In den Verbindungen $KVCl_4 \cdot 6H_2O$, $RbVCl_4 \cdot 6H_2O$, $Cs_2VCl_5 \cdot 4H_2O$, $Cs_2VBr_5 \cdot 5H_2O$ und $Cs_3VCl_6 \cdot 4H_2O$ liegt das Kation $[VX_2(H_2O)_4]^+$ (X = Cl, Br) vor [115].
Von MACK stammt das Salz $(NH_4)_3VCl_6$, jedoch ohne Strukturbestimmung [50]. Beim $V_2Cl_9^{3-}$-Ion liegt die Struktur in Form des Salzes $Cs_3V_2Cl_9$ vor [116]. VCl_6^{2-} wurde von WEISHAUPT als $(NH_4)_2VCl_6$ dargestellt [10]. Chlorokomplexe des fünfwertigen Vanadiums werden nicht beschrieben [114].

Außer $(NH_4)_3VCl_6$ und $(NH_4)_2VCl_6$ sind keine Ammoniumsalze bekannt. Da bei der Darstellung dieser Salze keine Ammonolyse beobachtet wurde, war Ziel der folgenden Untersuchungen die Synthese von V(III)-N-Verbindungen, ausgehend von VCl_3 und NH_4Cl.

4.2. Triammonium-Nonachlorodivanadat(III) - $(NH_4)_3V_2Cl_9$

4.2.1. Darstellung und Eigenschaften von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

Auch hier wurde die Umsetzung in evakuierten Glasampullen durchgeführt. Sie gelang vollständig bei einem Molverhältnis von VCl_3 : NH_4Cl = 2 : 3 gemäß (18):

(18) $$2\ VCl_3 + 3\ NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_3V_2Cl_9$$

Die Versuchstemperatur betrug 400° - 450°C. Das erhaltene Pulver war schwarz. Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop konnten darin rote, blättchenförmige Kristalle entdeckt werden. Diese zerflossen an Luft zu einer braunen Flüssigkeit.

4.2.2. IR/FIR-Spektren von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

Im IR-Spektrum findet man die schon früher erwähnten Absorptionen des NH_4^+-Ions (Abb. 26). Auffallend ist die Verschiebung der $\nu_3(F_2)$-Bande bei 3200 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Nach EPPLE [61] ist sie eine Folge der hohen K.Z. 12 des NH_4^+-Ions im $(NH_4)_3V_2Cl_9$ (s. B 4.3.3.). Auch die $\nu_4(F_2)$ Schwingung bei 1405 cm^{-1} entspricht der K.Z. 12. Die Bande bei 3040 cm^{-1} entspricht der $\nu_2+\nu_4$-Kombinationsschwingung, die bei 2800 cm^{-1} dem Oberton $2\nu_4$.

Die Schwingungen des $V_2Cl_9^{3-}$-Ions müssen unter Berücksichtigung der D_{3h}-Symmetrie zugeordnet werden. Zu erwarten sind nach GREY und SMITH zwei Metall-$Halogen_{terminal}$-Valenzschwingungen in den Rassen A_2'' und E', zwei Metall-$Halogen_{Brücke}$-Valenzschwingungen in den Rassen A_2'' und E' und vier Deformationsschwingungen, davon eine in der Rasse A_2'' und drei in der Rasse E' [120].

Außer den Schwingungen des NH_4^+-Ions sind bei $(NH_4)_3V_2Cl_9$ nur noch V-Cl- und eventuell Gitter-Schwingungen zu erwarten. Auffallendstes Merkmal der IR- und FIR-Spektren

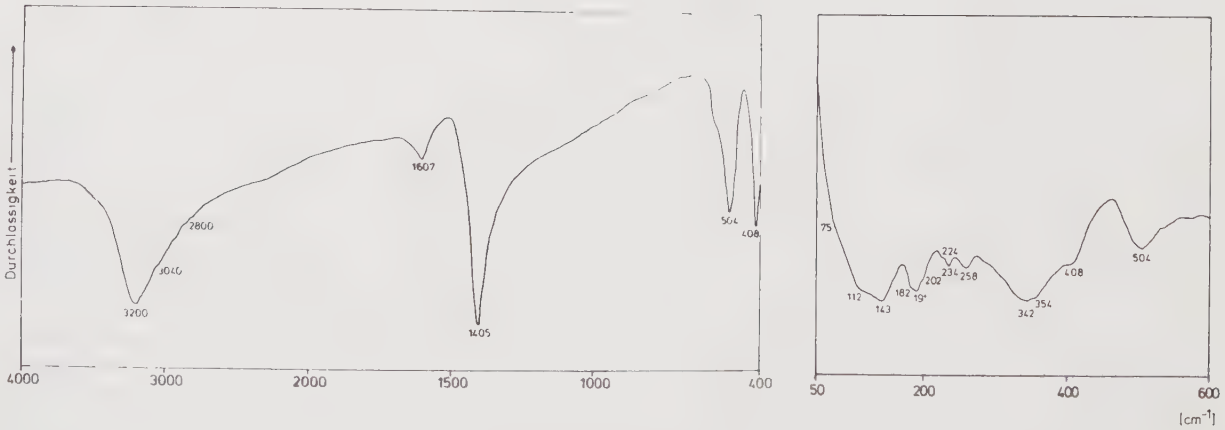
(s.Abb. 26) sind die beiden Absorptionen bei 408 cm^{-1} und 504 cm^{-1}. In der Literatur finden sich nur wenige Hinweise auf so hohe V-Cl-Frequenzen [121,122]. In diesen Arbeiten liegen Schwingungen bis maximal 475 cm^{-1} vor. Ein Vergleich über weitere Salze der Zusammensetzung $(NH_4)_3M_2Cl_9$ (M = Metall), unter Berücksichtigung des Atomgewichts von M, erscheint auch sinnvoll, man findet jedoch nur eine Arbeit über $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ [120]. Rechnet man die Schwingungen von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ auf $(NH_4)_3V_2Cl_9$ nach (19) um, so ergeben sich Frequenzen bis maximal 463 cm^{-1}.

(19) $$1/\sqrt{96} : 1/\sqrt{51} = \nu_{Mo-Cl} : \nu_{V-Cl}$$

Demnach kann der Bande bei 504 cm^{-1} die $\nu(V-Cl_t)$-Schwingung in der Rasse A_2'', der Bande bei 408 cm^{-1} die $\nu(V-Cl_{br})$-Schwingung, ebenfalls in der Rasse A_2'' zugeordnet werden. Das paarweise, eng benachbarte Auftauchen der $\nu(M-Cl_t)$- und $\nu(M-Cl_{br})$-Schwingungen wie bei $Cs_3Ti_2Cl_9$ [95] und $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ [120] wurde nicht beobachtet.

Mangels zusätzlicher Vergleichswerte wurde eine weitere Interpretation des FIR-Spektrums nicht vorgenommen.

Abb. 26: IR- und FIR-Spektren von $(NH_4)_3V_2Cl_9$



4.2.3. Magnetische Messung von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

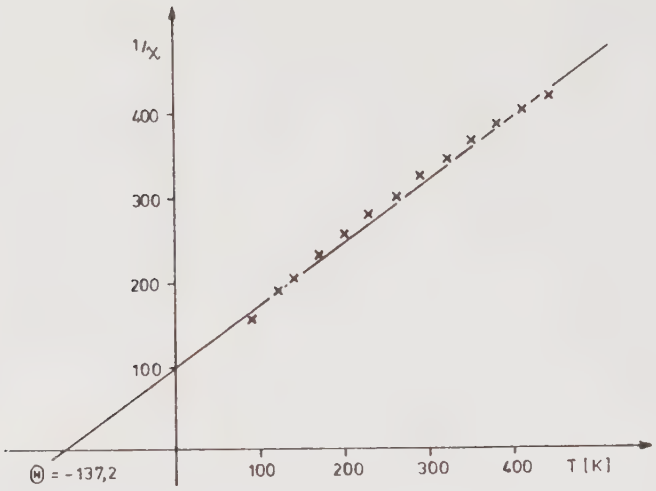
Entsprechend der d^2-Elektronenkonfiguration des V^{3+} ergab die magnetische Messung für $(NH_4)_3V_2Cl_9$ einen temperaturabhängigen Paramagnetismus. Das magnetische Moment steigt im Temperaturbereich zwischen 98 K und 443 K von 2,183 B.M. auf 2,908 B.M. (siehe (10)). Die reziproken molaren Suszeptibilitäten, korrigiert für den Diamagnetismus der Ionen, sind in Tab. 24 und Abb. 27 wiedergegeben. Die rechnerische lineare Extrapolation der Meßwerte auf $1/\chi = 0$ führt auf eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta = -137{,}2$ K, die Curie-Weiss-Konstante, aus der Steigung der Curie-Weiss-Geraden berechnet, ist $C = 1{,}35$. Die Ausgleichsgerade durch die Meßwerte lautet (20) (s. [106], S. 196):

(20) $$1/\chi_{mol} = 101{,}53 + 0{,}74 \cdot T$$

Tab. 24: Ergebnis der magnetischen Messung von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

T [K]	$\chi_{mol} \cdot 10^3$ [cm^3/Mol]	$1/\chi_{mol}$ [Mol/cm^3]	μ_{exp} [B.M.]
93	6,40	156,35	2,183
123	5,28	189,53	2,280
143	4,84	206,43	2,355
173	4,29	233,23	2,437
203	3,88	258,02	2,510
233	3,56	280,54	2,579
263	3,32	301,23	2,644
293	3,09	323,41	2,694
323	2,90	344,32	2,741
353	2,73	366,07	2,779
383	2,59	386,01	2,819
413	2,50	400,21	2,875
443	2,38	419,55	2,908

Abb. 27 : 1/χ-T-Diagramm von $(NH_4)_3V_2Cl_9$



Zunächst soll der hier erhaltene experimentelle Wert des magnetischen Moments von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ (μ_{exp}= 2,694 B.M. (293 K)) magnetischen Momenten weiterer Salze mit dem $V_2Cl_9^{3-}$-Anion gegenübergestellt werden. In der Literatur findet man Angaben über $(Et_4N)_3V_2Cl_9$ (μ_{exp}= 2,39 B.M. (291 K)) [117], $(Et_2NH_2)_3V_2Cl_9$ (μ_{exp}= 2,54 B.M. (293 K)) [118] und $Cs_3V_2Cl_9$ (μ_{exp}= 2,74 B.M. (300 K)) [119]. Alle Werte weichen vom theoretischen Wert μ_{eff}= 2,83 B.M. ab.[x)] Für $(Et_4N)_3V_2Cl_9$ werden Metall-Metall-Wechselwirkungen diskutiert [117].

Eher möglich erscheint, daß, wie beim $(NH_4)_2NbBr_6$, der Grund für die Abweichung in einer Spin-Bahn-Kopplung zu sehen ist.

---

x) (12) mit S = 1, siehe S. 67

Der Kristallfeldgrundterm des V^{3+} mit einer d^2-Konfiguration ist ein $^3T_{1g}$-Term, als Folge der Ligandenfeldaufspaltung des spektroskopischen Grundzustands ^3F im freien Ion beim Übergang zum oktaedrischen Kristallfeld (weiteres s. Kap. B 3.3.3.).

Für Vanadium in der Oxidationsstufe +III kann die Berechnung von $kT/|\lambda|$ weggelassen werden, da in der Literatur das Wertepaar $(kT/|\lambda|;\ \mu_{eff}/\mu_B) = (2{,}025;\ 2{,}67)$ angegeben wird [108].

Der Wert von $\mu_{eff} = 2{,}67$ B.M. zeigt gute Übereinstimmung mit $\mu_{exp} = 2{,}694$ B.M., was die Richtigkeit der Annahme, Abweichung des μ_{exp}-Wertes vom spin-only-Wert als Folge einer Spin-Bahn-Kopplung, beweist. Metall-Metall-Wechselwirkungen können demnach ausgeschlossen werden.

Über die magnetischen Eigenschaften anderer Verbindungen, im Vergleich mit dem $(NH_4)_3V_2Cl_9$, siehe auch Kapitel B 4.3.3.).

4.3. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

4.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

Kristalle bilden sich nach der in B 4.2.1. beschriebenen Darstellung an der Glaswand der Ampulle. Diese sind überwiegend stark verwachsen. Durch vorsichtiges Zerdrücken werden plättchenartige, weinrote Einkristalle erhalten. Einer davon, mit der ungefähren Größe 0,15x0,15 x0,05 mm^3, wurde zur Strukturbestimmung verwendet. Er haftete in mit Paraffin benetzten Markröhrchen.

BUERGER-Präzessionsaufnahmen mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung um [010] und [100] lieferten ein orthorhombisches Kristallsystem mit der LAUE-Symmetrie mmm.

Folgende systematischen Auslöschungen wurden beobachtet:

$$hkl : \quad h+k = 2n$$
$$h0l : \quad l = 2n$$

Damit waren die Raumgruppen $Cmc2_1$ (Nr. 36), C2cm (Nr. 40) und Cmcm (Nr. 63) [74] möglich.

Die Gitterkonstanten der BUERGER-Aufnahmen, verfeinert nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit 18 auf dem Einkristalldiffraktometer vermessenen Reflexen, sind in Tab. 26/1 wiedergegeben.

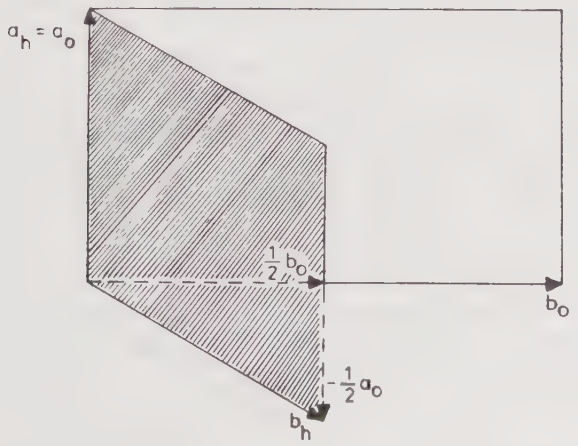
Ein Vergleich mit Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_3B_2X_9$ [119, 120, 123-127] zeigte auffallende Ähnlichkeit der Gitterkonstanten. Viele dieser Verbindungen können entweder mit der Struktur des $Cs_3Cr_2Cl_9$ [116] oder des $K_3W_2Cl_9$ [128] beschrieben werden. In Tab. 25 sind beide dem $(NH_4)_3V_2Cl_9$ gegenübergestellt.

Tab. 25: Gitterkonstantenvergleich von $(NH_4)_3V_2Cl_9$, $Cs_3Cr_2Cl_9$ [116] und $K_3W_2Cl_9$ [128] (in pm)

	a	b	c	c/a	RG
$(NH_4)_3V_2Cl_9$	700	1210,4	1763,3	2,52	Cmcm
$Cs_3Cr_2Cl_9$	722	-	1793	2,48	$P6_3/mmc$
$K_3W_2Cl_9$	717	-	1625	2,27	$P6_3/m$

Aufgrund des geometrischen Zusammenhangs zwischen dem orthorhombischen und hexagonalen Kristallsystems, verdeutlicht durch Abb. 28 ($b_o = a_h \cdot \sqrt{3}$), können dem $(NH_4)_3V_2Cl_9$ die in Tab. 26/2 wiedergegebenen Gitterkonstanten zugeordnet werden. Wie sich dann im Laufe der Strukturbestimmung weiter herausstellte (s.Kap. B 4.3.2. und B 4.3.3.), ist $(NH_4)_3V_2Cl_9$ isotyp zum hexagonalen $K_3W_2Cl_9$ und die richtige Raumgruppe damit $P6_3/m$ (Nr. 176) [74].

Abb. 28: Zusammenhang zwischen den zwei Gitteraufstellungen des $(NH_4)_3V_2Cl_9$



Tab. 26: Gitterkonstanten der beiden Gitteraufstellungen des $(NH_4)_3V_2Cl_9$ in pm. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

1	orthorhombisch in Cmcm (Nr. 63) [74]	
	a = 700,0(3)	$V = 1493,65 \cdot 10^6$ pm^3
	b = 1210,4(9)	Z = 4
	$\approx 1212,4 = a_h \cdot \sqrt{3}$	
	c = 1763,3(9)	$\rho_x = 2,11$ g/cm^3
2	hexagonal in $P6_3/m$ (Nr. 176) [74]	
	a = 700,0(3)	$V = 747,00 \cdot 10^6$ pm^3
	c = 1763,3(9)	Z = 2
		$\rho_x = 2,11$ g/cm^3

4.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

Die Ermittlung der Reflexintensitäten erfolgte auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung. Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 5^\circ - 28^\circ$ wurden 1039 Reflexe registriert. Nach Mittelung der symmetrieabhängigen Teile des reziproken Gitters und der Korrektur in bezug auf den LORENTZ- und Polarisationsfaktor resultierten schließlich 323 symmetrieunabhängige Reflexe, die zur weiteren Rechnung Verwendung fanden.

Diese Reflexe waren unter Zugrundelegung des orthorhombischen Kristallsystems gemessen worden. Zur Rechnung der Struktur im hexagonalen Kristallsystem mußten zunächst noch alle hkl-Werte transformiert werden. Mit der Transformationsmatrix T, abgeleitet aus Abb. 28, wurde dies nach der Transformationsgleichung (21) durchgeführt.

$$(21) \qquad T \times \begin{pmatrix} a_o \\ b_o \\ c_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_h \\ b_h \\ c_h \end{pmatrix} ; \quad T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(o = orthorhombisch; h= hexagonal)

Im Anschluß daran wurden die V- und Cl-Atome des $(NH_4)_3V_2Cl_9$ mit den Atomkoordinaten der Cr- und Cl-Atome des $Cs_3Cr_2Cl_9$ [116] verfeinert. Die Rechnung lieferte für alle drei Atome ungewöhnlich hohe isotrope Temperaturfaktoren, die eine Fortsetzung der Rechnung nicht sinnvoll erscheinen ließen.

Die Atomkoordinaten der W- und Cl-Atome des $K_3W_2Cl_9$ [128], eingesetzt für die V- und Cl-Atome des $(NH_4)_3V_2Cl_9$, lieferten jedoch sofort einen R-Wert von 11,8 %. Unter Einbeziehung der beiden NH_4^+-Gruppen sank der Gütefaktor auf 6,6 %. Der Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren für die Vanadium-, Chlor- und Stickstoff-Atome verbesserte den R-Wert letztendlich auf 6,1 %.

Tab. 27-29 fassen das Ergebnis der Strukturbestimmung zusammen. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren erfolgt in Kap. D 7. Den berechneten Strukturfaktoren F_c liegen die Werte aus den Tab. 27-29 zugrunde.

Tab. 27: Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten sowie isotrope Temperaturfaktoren B in $(NH_4)_3V_2Cl_9$. Die Parameter B wurden mit 10^{-4} multipliziert und entsprechen dem Ansatz $\exp(-B\cdot\sin^2\theta/\lambda^2)$. B wurde nach HAMILTON [76] aus den U_{ij}-Werten gemäß $B=8\pi^2/3\Sigma\Sigma U_{ij}$ berechnet. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	x	y	z	B [pm^2]
V	1/3	2/3	0,3416(2)	1,75(4)
Cl(1)	0,4886(7)	0,5116(7)	1/4	2,17(8)
Cl(2)	0,1726(7)	0,3456(5)	0,4096(2)	2,81(6)
NH_4(1)	0	0	1/4	2,7(4)
NH_4(2)	1/3	2/3	0,572(1)	2,7(3)

Tab. 28: Anisotrope Temperaturfaktoren aller Atome von $(NH_4)_3V_2Cl_9$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2}+ U_{22}\cdot k^2\cdot b^{*2}+ U_{33}\cdot l^2\cdot c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^*)]$.
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
			[pm^2]			
V	201(7)	201(7)	20(1)	-101(3)	0	0
Cl(1)	32(2)	33(1)	27(1)	23(1)	0	0
Cl(2)	41(1)	28(1)	34(1)	15(1)	-0(2)	7(2)
NH_4(1)	25(6)	25(6)	5(2)	-12(3)	0	0
NH_4(2)	28(4)	28(4)	4(1)	-14(2)	0	0

Tab. 29: Abstände (pm) und Winkel (Grad) in $(NH_4)_3V_2Cl_9$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 27 zugrunde. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindende Abstände

V - Cl(1)	248,0 (3)		
V - Cl(2)	228,6 (2)		

Nichtbindende Abstände

V - V'	323,1 (4)		
NH_4(1) - Cl(1)	350,2 (3)	NH_4(2) - Cl(1'')	380,4 (9)
NH_4(1) - Cl(1')	350,3 (3)	NH_4(2) - Cl(2'')	346,9 (9)
NH_4(1) - Cl(2')	350,9 (2)	NH_4(2) - Cl(2''')	351,4 (3)
		NH_4(2) - Cl(2'''')	351,6 (3)

Winkel

Cl(1) - V - Cl(1')	82,15 (8)
Cl(1) - V - Cl(2)	91,10 (9)
	91,05 (9)
	170,99 (10)
Cl(2) - V - Cl(2')	95,01 (8)
V - Cl(1) - V'	81,30 (11)

4.3.3. Diskussion der Struktur von $(NH_4)_3V_2Cl_9$

Das Salz $(NH_4)_3V_2Cl_9$ ist aus NH_4^+-Kationen und $V_2Cl_9^{3-}$-Anionen aufgebaut (s. Abb. 29). Die Vanadiumatome sind über drei gewinkelte symmetrische V-Cl-V-Brücken verknüpft. Die Koordination jedes Vanadiums wird zusätzlich durch drei endständige Cl-Atome zu einem Oktaeder ergänzt. Das $V_2Cl_9^{3-}$-Anion ist somit aus zwei flächenverknüpften Oktaedern aufgebaut (s. Abb. 30 und 31) und besitzt die Punktsymmetrie D_{3h}. Es sitzt auf den sechszähligen Drehspiegelachsen S_6.

Abb. 29: Darstellung der Kristallstruktur des $(NH_4)_3V_2Cl_9$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$

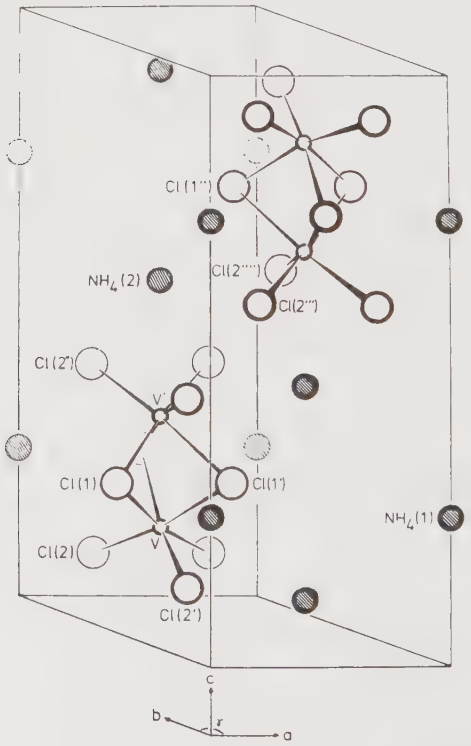


Abb. 30: Darstellung der flächenverknüpften Oktaeder im $V_2Cl_9^{3-}$

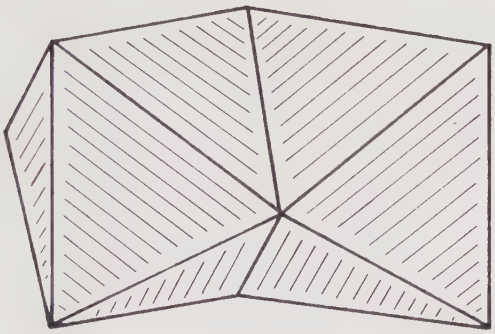
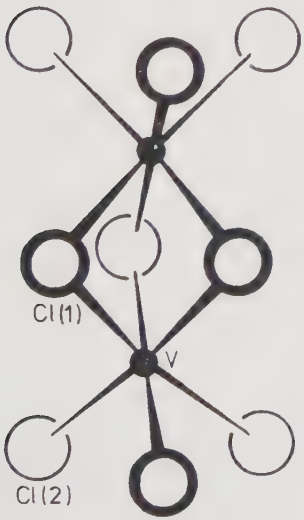


Abb. 31: Struktur des Chlorokomplexes $V_2Cl_9^{3-}$

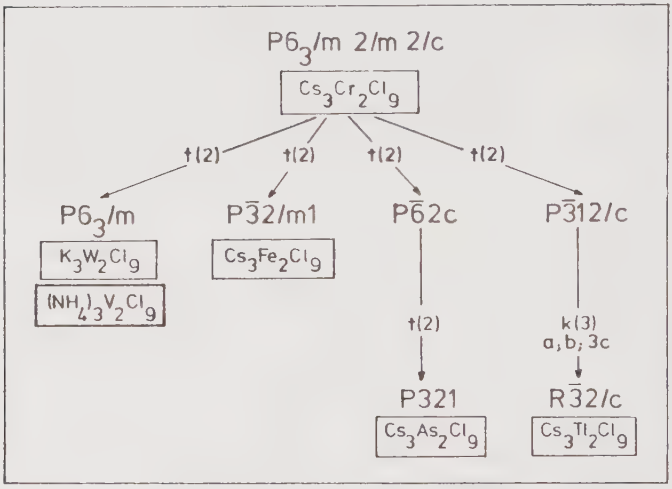


Eine der bisher bekannten Verbindungen mit dem $V_2Cl_9^{3-}$-Anion war $Cs_3V_2Cl_9$, das aufgrund von Pulveraufnahmen als isotyp zu $Cs_3Cr_2Cl_9$ anzusehen ist [116,123]. Der damit im Unterschied zum $(NH_4)_3V_2Cl_9$ vorliegende andere Strukturtyp zeigt den Einfluß des Kations auf das Gitter.

$(NH_4)_3V_2Cl_9$ ist isotyp mit $K_3W_2Cl_9$ und gehört zur Gruppe der Verbindungen der Zusammensetzung $A_3B_2X_9$ [123], die sich alle gruppentheoretisch vom $Cs_3Cr_2Cl_9$ [116] ableiten lassen [92-94].

Diesen gruppentheoretischen Zusammenhang beschreibt Abb.32. Die zu den jeweiligen Strukturtypen gehörenden anderen Verbindungen sind der Literatur zu entnehmen [119,123-127].

Abb. 32: Schematische Darstellung [94] der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der Verbindungen $A_3B_2X_9$ (k = klassengleicher Abbau; t = translationengleicher Abbau)



Alle diese Verbindungen $A_3B_2X_9$ lassen sich mit einem einfachen Strukturmodell beschreiben. Die A- und X-Atome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Schichtfolge ABCACB..., die B-Atome besetzen 2/3 der nur von den X-Atomen gebildeten Oktaederlücken.

Für die Ammoniumionen $NH_4(1)$ und $NH_4(2)$ resultiert damit eine Umgebung von jeweils 12 Cl-Atomen. Das Koordinationspolyeder des $NH_4(1)$ ist im Gegensatz zu dem des $NH_4(2)$ fast regelmäßig (350,2/350,3/350,9 pm) aufgebaut, als Folge der nur aus einer Schicht der Doppeloktaeder stammenden Chlor-Atome. Die Cl-Atome der Koordinationssphäre des

$NH_4(2)$ stammen aus beiden Schichten der Doppeloktaeder (siehe Abb. 29). Die Abstände unterscheiden sich dadurch stärker voneinander (380,4/351,6/351,4/346,9 pm).

Wie schon erwähnt wurde, ist $(NH_4)_3V_2Cl_9$ zu $K_3W_2Cl_9$ isotyp.

Tab. 30: Ortskoordinaten der Atome in $(NH_4)_3V_2Cl_9$ und $K_3W_2Cl_9$ [128]

		$(NH_4)_3V_2Cl_9$		
V	4f	1/3	2/3	0,34161
Cl(1)	6h	0,48857	0,51156	1/4
Cl(2)	12i	0,17262	0,34556	0,40962
$NH_4(1)$	2a	0	0	1/4
$NH_4(2)$	4f	1/3	2/3	0,07245
		$K_3W_2Cl_9$		
W	4f	1/3	2/3	0,3241
Cl(1)	6h	0,4588	0,4472	1/4
Cl(2)	12i	0,1348	0,3506	0,4074
K(1)	2a	0	0	1/4
K(2)	4f	1/3	2/3	0,0718

Beide Strukturen unterscheiden sich jedoch wesentlich in einem Punkt. $(NH_4)_3V_2Cl_9$ zeigte nach B 4.2.3. einen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für V^{3+} zu erwartenden Paramagnetismus, $K_3W_2Cl_9$ hingegen ist antiferromagnetisch. Dieser Effekt ist auf Metall-Metall-Wechselwirkungen der Wolfram-Atome zurückzuführen. Der W-W-Abstand von 240,9 pm ist kürzer als der W-W-Abstand in elementarem Wolfram (251,9 pm). Der V-V-Abstand im $(NH_4)_3V_2Cl_9$

mit 323,1 pm ist gegenüber dem in elementarem Vanadium mit 262,2 pm wesentlich größer, was Metall-Metall-Wechselwirkungen ausschließt.

Bei WELLS [129] findet sich noch ein weiteres Kriterium zur Entscheidung, ob Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen oder nicht. Es handelt sich dabei um den Winkel Φ der Me-Hal-Me-Brücke (Me = Metall; Hal = Halogen). Der Winkel hat für reguläre, flächenverknüpfte Oktaeder einen Wert von $70,5^{\circ}$. Liegen Metall-Metall-Wechselwirkungen vor, so verkürzt sich der Me-Me-Abstand und der Winkel Φ wird wie im Falle des $K_3W_2Cl_9$ kleiner ($\Phi = 58^{\circ}$). Bei fehlender Me-Me-Bindung stoßen sich die Metallatome ab und der Winkel Φ wird größer. Im $(NH_4)_3V_2Cl_9$ beträgt er $81,3^{\circ}$.

Betrachtet man diesen Umstand in bezug auf die Position der Metall-Atome in den Oktaedern, so bedeutet das für $K_3W_2Cl_9$, daß die Wolfram-Atome aus der Mitte des Oktaeders auf die Ebene der verbrückenden Chlor-Atome (120,5 pm) zugerückt sind. Der Abstand zu der Ebene der endständigen Chlor-Atome ist somit größer (135,0 pm) [128]. Im Falle des $(NH_4)_3V_2Cl_9$ liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Vanadium-Atome liegen näher der Ebene der endständigen Chlor-Atome (119,9 pm). Der Abstand zu der Ebene der verbrückenden Chlor-Atome beträgt 161,5 pm. Die Gleichungen (22) und (23) der Ebenen in der HESSE-schen Normalform beziehen sich auf ein Orthogonalsystem, dessen auf pm normierte Achsen $\underline{e}_i$ folgende Orientierungen aufweisen: $\underline{e}_1 \| \underline{a}$, $\underline{e}_2 \| \underline{b}$, $\underline{e}_3 \| \underline{c}^*$.

(22) endständige Chlor-Atome : $-z + 7,2229 = 0$

(23) verbrückende Chlor-Atome : $-z + 4,4082 = 0$

Eine Folge des Herausrückens des Metall-Atoms aus dem Zentrum des Oktaeders ist der unterschiedliche Wert der W-Cl(1)- bzw. W-Cl(2)-Abstände im $K_3W_2Cl_9$ mit 248 pm bzw. 240 pm [128]. Wie die sich stärker unterscheidenden Abstände des Vanadium-Atoms zu den beiden Ebenen schon vermuten lassen, sind die V-Cl(1)- und V-Cl(2)-Abstände

mit 248,0 pm bzw. 228,6 pm noch stärker verschieden. Auch der Winkel Cl(1)-V-Cl(2) mit 170,99° zeigt die Unregelmäßigkeit des Oktaeders und damit die Nichtlinearität dieser Gruppe. Die Zuordnung der zwei V-Cl-Schwingungen in Kap. B 4.2.2. steht damit in Einklang mit den Ergebnissen der Strukturbestimmung, nämlich zweier verschiedener V-Cl-Abstände. Der größere V-Cl(1)-Abstand, entsprechend einer kleineren Kraftkonstanten, ist damit gegenüber dem kürzeren V-Cl(2)-Abstand bei niedrigeren Wellenzahlen anzusiedeln.

Ein Vergleich mit $Cs_3Cr_2Cl_9$ zeigt, daß dort die Verhältnisse ähnlich liegen. Der Radius für Cr^{3+} ist fast identisch mit dem des V^{3+} [106]. Die Abstände Cr-Cl(1) = 252 pm und Cr-Cl(2) = 234 pm entsprechen denen im $(NH_4)_3V_2Cl_9$, wenn man berücksichtigt, daß das Cs^+-Ion größer als das NH_4^+-Ion ist. Der Winkel Cl(1)-Cr-Cl(2) beträgt 176°. Im $Cs_3Cr_2Cl_9$ liegen ebenso wie beim $(NH_4)_3V_2Cl_9$ keine Metall-Metall-Wechselwirkungen vor, was der Wert μ_{exp} = 3,82 B.M. (μ_{eff}=3,87 B.M.)[x)] belegt [116]. Der Winkel Φ (Cr-Cl(1)-Cr) liegt bei 79,5° [129],was keiner Wechselwirkung entspricht.

4.4. Schlußbemerkungen

Der Stand der vorliegenden Untersuchungen zeigt, daß bis zur Temperatur von 450°C keine Ammonolyse eintritt. Nach Literaturwerten ist jedoch bei ungefähr 600°C mit einer thermischen Zersetzung von $(NH_4)_3V_2Cl_9$ zu VN gemäß (24) zu rechnen [27] :

(24) $(NH_4)_3V_2Cl_9 \xrightarrow{600°C} 2\ VN + 8\ HCl + NH_4Cl$

x) (12) mit S = 1,5; siehe S. 67

4.5. Das System VBr_3/NH_4Br

Analog den Vorbemerkungen in Kap. B 4.1. sollte in diesem System ebenfalls versucht werden, Vanadium-Stickstoff-Bindungen zu erhalten.

Bisher bekannte Bromo-Vanadate gibt es nur in der Oxidationsstufe +III, VBr_5^{2-} [115] (siehe dazu Kap. B 4.1.) und VBr_6^{3-} [130].

Versuche in evakuierten Glasampullen bei einer Temperatur von 400°C und einem Molverhältnis zwischen VBr_3 und NH_4Br von 2 : 3 lieferten dunkelrote Kristalle. Aus BUERGER-Präzessionsaufnahmen ergaben sich Gitterkonstanten eines tetragonalen Kristallsystems. Sie wurden mit Hilfe von GUINIER-Pulveraufnahmen zu folgenden Werten verfeinert (25) -(Indizierung in Kap. D 6.):

(25) $a = 1431,4(5)$ $c = 1070,4(4)$

Als Raumgruppen kamen in Betracht:

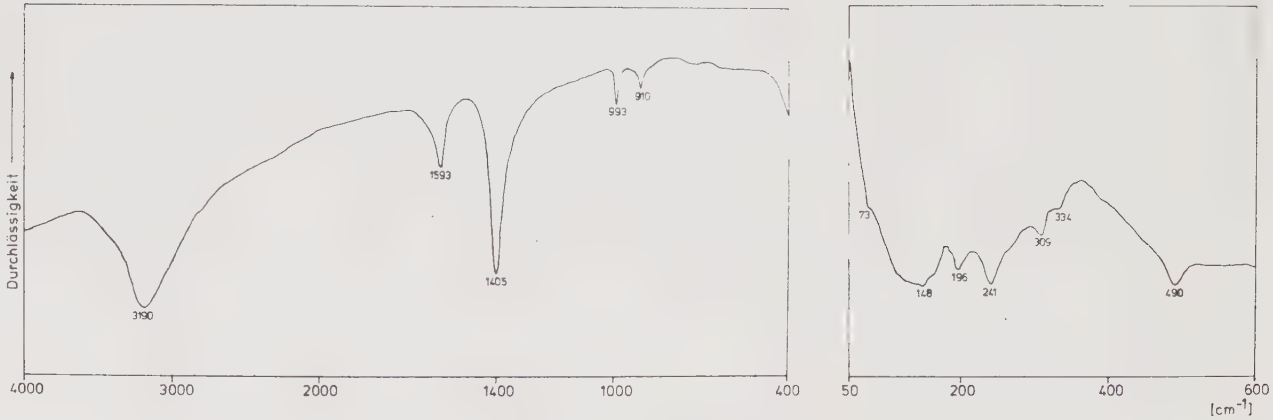
P4bm (Nr. 100) $P\bar{4}b2$ (Nr. 117)
$P\bar{4}n2$ (Nr. 118) P4/mbm (Nr. 127) [74]

Die anschließende Strukturbestimmung deutete die zu K_2PtCl_6 isotype Verbindung $(NH_4)_2VBr_6$ an. Die dazu notwendige Oxidation des Vanadiums kann bei diesen Bedingungen unter Disproportionierung von VBr_3 in VBr_2 und VBr_4 erfolgen [131].

Aus dem FIR-Spektrum (s.Abb. 33) kann über die Existenz des VBr_6^{2-}-Ions und seiner einzigen zu erwartenden Valenzschwingung (ν_{as}VBr in T_{1u}) keine Aussage getroffen werden, da das FIR-Spektrum zusätzlich noch die Schwingungen des VBr_2 enthält.

Das IR-Spektrum (Abb. 33) zeigt die schon erwähnten NH_4^+-Absorptionen (s.Kap. B 1.2.3. a)). Die Banden bei 993 cm^{-1} und 910 cm^{-1} könnten eine eingetretene Ammonolyse andeuten.
Die laufenden Arbeiten sind bis zum jetzigen Zeitpunkt

Abb. 33: IR- und FIR-Spektren im System VBr_3/NH_4Br



C) Untersuchungen an Diammonium-Pentaoxoheptabromo-tritantalat(V) - $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

1. Vorbemerkungen

Tantal(V)-Oxidhalogenide und Halogenooxotantalate(V) waren Gegenstand vieler Arbeiten. Einen Überblick über bisher gefundene Verbindungen gibt Tab. 31.

Tab. 31: Tantal(V)-Oxidhalogenide und Halogenooxotantalate(V). Die Verbindungen sind, wenn nicht anders angegeben, [114] entnommen.

F	$TaOF_3$	TaO_2F	Ta_3O_7F	-
Cl	$TaOCl_3$	TaO_2Cl	Ta_3O_7Cl [132]	$Ta_2O_3Cl_4$
Br	$TaOBr_3$	TaO_2Br [132]	-	-
I	-	TaO_2I	-	-

F $TaOF_5^{2-}$ [133], $Ta_4O_6F_{12}^{4-}$ [134]
$TaOF_6^{3-}$, $Ta_2O_6F^{3-}$ [129]
$Ta_4O_9F_4^{2-}$, $TaO_2F_4^{3-}$, $TaOF_6^{3-}$, $Ta_2O_3F_6^{2-}$, $Ta_{12}O_{28}F_{11}^{7-}$ [135]

Cl $TaOCl_4^-$, $TaOCl_5^{2-}$ [114]

$(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ stellt mit seiner Zusammensetzung einen neuen Typ in der Klasse der Halogenooxotantalate(V) dar und ist das erste Bromooxotantalat(V).

2. Darstellung des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

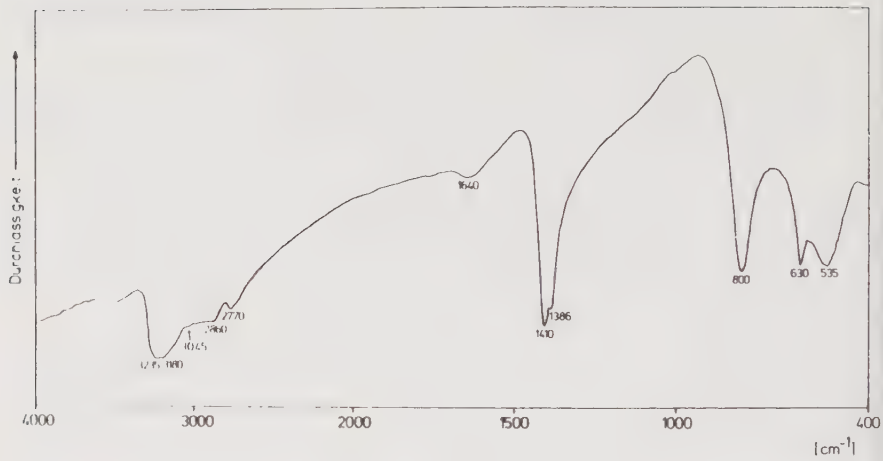
$(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ war zunächst ein Zufallsprodukt bei der Darstellung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g). Bei einem Darstellungsversuch fanden sich in der Ampulle außer den gelben Kristallen noch weiße Plättchen, die erstaunlicherweise luftstabil waren. Vermutlich war geringfügig Hydrolyse eingetreten. Wurde nun die mit $TaBr_5$ und NH_4Br bestückte Ampulle unter Stickstoff abgefüllt, danach zur gezielten Hydrolyse offen an der Luft stehen gelassen, unter Vakuum abgeschmolzen und anschließend bei 400°C 24 h getempert, hafteten an der Glaswand wiederum die weißen Kristalle. Die Bildung kann mit (26) beschrieben werden.

(26) $3\ TaBr_5 + 5\ H_2O + 2\ NH_4Br \longrightarrow (NH_4)_2Ta_3O_5Br_7 + 10\ HBr$

3. IR/FIR-Spektren von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

Das IR-Spektrum zeigt die Schwingungen des NH_4^+-Ions (siehe Abb. 34 und Tab. 32). Dabei entsprechen die Frequenzen bei 3235 und 3180 cm^{-1} der $\nu_3(F_2)$-Schwingung. Die Verschiebung nach höheren Wellenzahlen zeigt eine hohe Koordinationszahl an [61], im Falle des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ besitzen die NH_4^+-Ionen die K.Z. 10(14) (siehe C 4.3.). Den Frequenzen bei 1410 und 1386 cm^{-1} wird die $\nu_4(F_2)$-Schwingung zugeordnet, der Frequenz bei 1640 cm^{-1} die $\nu_2(E)$-Schwingung. Die Aufspaltungen von ν_3 und ν_4 sowie das Auftreten der sonst IR-verbotenen Schwingung ν_2 ist eine Folge der extrem niedrigeren Lagesymmetrie für die NH_4^+-Ionen. Diese sitzen auf der Punktlage 8f mit der Punktsymmetrie 1 (C_1) (siehe C 4.3.). Bei den Banden 2860 und 2770 cm^{-1} handelt es sich um den Oberton $2\nu_4$ der aufgespaltenen ν_4-Schwingung.

Abb. 34: IR-Spektrum des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$



Die weiteren Schwingungen der IR- und FIR-Spektren stammen vom Anion $Ta_3O_5Br_7^{2-}$. Dieses liegt nicht isoliert, sondern in einer komplizierten Schichtstruktur vor (siehe C 4.3.), die die Interpretation der Spektren sehr erschwert. Folge dieser Struktur dürften Gitterschwingungen im FIR-Bereich sein, deren Zuordnung nicht versucht wurde (324 cm^{-1}, 166 cm^{-1} und Schwingungen unterhalb 140 cm^{-1}).

Von den Tantal-Brom-Schwingungen werden die den Brücken-Br-Atomen zugehörige $\nu TaBr_{br}$ bei 142 cm^{-1}, die der axialen Br-Atome $\nu TaBr_{ax}$ bei 195 cm^{-1} und der Oberton $2\nu TaBr_{br}$ bei 272 cm^{-1} gefunden. Die niedrige Lage der Schwingung $\nu TaBr_{br}$ ist die Folge einer kleineren Kraftkonstanten, entsprechend einem größeren Bindungsabstand $Ta\text{-}Br_{br}$ gegenüber den Abständen $Ta\text{-}Br_{ax}$ (278,7 pm; 253,1 pm; 252,8 pm; 256,9 pm - siehe C 4.1.).

Die noch verbleibenden Absorptionen bei 800, 630, 535, 247 und 238 cm^{-1} bedürfen einer genaueren Betrachtung. Bei allen handelt es sich um Ta-O-Ta-Brückenschwingungen.

Wie das Ergebnis der Strukturbestimmung zeigt (siehe C 4.1.), liegen im $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ gewinkelte und lineare Ta-O-Ta-Brücken vor.

GRIFFITH leitet sowohl für gewinkelte als auch für lineare Brücken die drei Schwingungen $\nu_{as}(=\nu_3)$, $\nu_s(=\nu_1)$ und $\delta(=\nu_2)$ TaOTa ab [66]. Für gewinkelte Brücken im Vergleich mit linearen Brücken ist zum einen ein niedrigerer Wert der ν_3-Schwingung, zum anderen ein höherer der ν_1-Schwingung zu erwarten [65].

In der Literatur finden sich für gewinkelte M-O-M-Brücken Frequenzen für die ν_{as}-, ν_s- und δ-Schwingung des $V_2O_7^{2-}$ und $Cr_2O_7^{2-}$. Sie liegen im $V_2O_7^{2-}$ bei 810, 503 und 228 cm^{-1} [136], im $Cr_2O_7^{2-}$ bei 772, 558 und 220 cm^{-1} [137]. In Übereinstimmung damit wird der Bande bei 800 cm^{-1} die Schwingung ν_{as}TaOTa/gew, der bei 535 cm^{-1} die ν_sTaOTa/gew der gewinkelten Brücke zugeordnet.

Ausgehend von der Interpretation des IR-Spektrums des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) entspricht die Bande bei 630 cm^{-1} der Deformations-Schwingung δTaOTa/lin der linearen Brücke.

Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der Schwingung ν_{as}TaOTa/lin. Im Bereich der ν_{as}TaOTa-Schwingungen der in Tab.5 aufgeführten zweikernigen Komplexe zeigt das $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ keine Absorption. Man findet jedoch in einer Arbeit von DEHNICKE und PRINZ [72] über $Ta_2OCl_{10}^{2-}$ die Zuordnung der ν_{as}TaOTa-Schwingung bei 783 cm^{-1}. Diese tiefe Lage im Vergleich mit den Komplexen in Tab. 5 ist zunächst nicht zu erklären. Aufschluß gibt die Strukturbestimmung. Die Tantal-Sauerstoff-Abstände sowohl der linearen als auch der gewinkelten Ta-O-Ta-Brücken sowie

Tab. 32: Schwingungsspektrum des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ (in cm^{-1})

Zuordnung	Frequenz
$\nu_3(F_2)$	3235 sst 3180
$\nu_2 + \nu_4$	3045 s (Schulter)
$2\nu_4$	2860 s (Schulter) 2770 s
$\nu_2(E)$	1640 s
$\nu_4(F_2)$	1410 sst 1386
ν_{as}TaOTa/gew ν_{as}TaOTa/lin	800 st
δTaOTa/lin	630 st
ν_sTaOTa/gew	535 st
-	324 mst
2νTaBr$_{br}$	272 s
δTaOTa/gew ν_sTaOTa/lin	247 s (Schulter) 238 st (breit)
νTaBr$_{ax}$	195 m
-	166 s
νTaBr$_{br}$	142 m

s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark

die Ta-O-Ta-Winkel sind vergleichbar (siehe Kap. C 4.1. und C 4.3.). Dies macht, auch als Folge der Schichtstruktur, eine ähnliche, vielleicht sogar gleiche Frequenz der Schwingungen ν_{as}TaOTa/gew und ν_{as}TaOTa/lin wahrscheinlich. Es ist somit davon auszugehen, daß der Bande bei 800 cm^{-1} zusätzlich die Brückenschwingung ν_{as}TaOTa/lin entspricht.

Die Schichtstruktur dürfte auch zu einem Sichtbarwerden der sonst IR-verbotenen Schwingung ν_{s}TaOTa/lin führen. Im FIR-Bereich findet sich eine Absorption bei 238 cm^{-1} mit einer Schulter bei 247 cm^{-1}. Im vorliegenden Fall wird den beiden Banden die νTaOTa/gew- und die ν_{s}TaOTa/lin-Schwingung zugeordnet ([136,137], Tab. 5). Eine genauere Aussage kann mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht getroffen werden.

4. Strukturbestimmung von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

4.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

Die Raumgruppe und die Abmessungen der Elementarzelle wurden aus BUERGER-Präzessionsdiagrammen abgeleitet. Aufnahmen von mehreren Schichtlinien um [010] und [100] mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung ergaben ein monoklines Kristallsystem mit der LAUE-Symmetrie 2/m und dem BRAVAIS-Typ C.

Aus der beobachteten systematischen Auslöschung

$$h01 : \quad 1 = 2n$$

ergaben sich zwei Raumgruppen: Cc (Nr. 9) und C 2/c (Nr.15) [67], von denen sich im Verlauf der Strukturverfeinerung die letztere als richtige erwies.

Die aus den BUERGER-Aufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden später anhand von 25 Reflexen, die mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers genau vermessen wurden, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Die Kristalldaten sind in Tab. 33 zusammengefaßt. Mit Hilfe der Methode von KEMPSTER und LIPSON [75] zur Abschätzung der Zahl der Atome in der Elementarzelle aus dem Volumen ergab sich für $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ die Zahl von etwa 90 Atomen und damit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tab. 33: Gitterkonstanten von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

a = 1776,7(3) pm	$V = 1642{,}59 \cdot 10^6$ pm^3
b = 876,7(1) pm	Z = 4
c = 1123,9(1) pm	$\rho_x = 4{,}79$ g/cm^3
$\beta = 110{,}23(1)^\circ$	

4.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

Zur Strukturbestimmung wurden auf dem Einkristalldiffraktometer 3694 Reflexe im Beugungswinkelbereich $\theta = 3$ bis 27° registriert. Alle Reflexe wurden in bezug auf den Untergrund, den LORENTZ- und den Polarisationsfaktor und die Vorpolarisation des Graphitmonochromators korrigiert. Die

anschließende Mittelung über die symmetrieverknüpften Reflexe und die Nichtberücksichtigung derer, die so intensitätsschwach waren, daß sie als nicht beobachtet gewertet wurden, ließ 1328 symmetrieunabhängige Intensitätswerte übrig. Diese wurden für die Rechnung verwendet.

Zur Ermittlung der Struktur wurde eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese berechnet. Sie ergab die Position des ersten Ta-Atoms.

Da keine weiteren sinnvollen Vektoren zu erkennen waren, wurde eine Differenz-Fourier-Synthese gerechnet. Diese ergab keine sinnvollen Abstände zum Ta.

Erst die Anwendung der Direkten Methoden mit der Festlegung des minimalen E-Wertes auf 1,2 und der Zahl der Vorzeichenpermutationen auf 2^{12} ergab schließlich die Ortsparameter der ersten Atome. Diese konnten der E-Map 1 mit dem M(ABS)-Wert von 1,016 und dem Parachor von 4,105 entnommen werden. Es handelte sich dabei um jeweils zwei Ta- und Br-Atome.

Aus der anschließend durchgeführten dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese ließ sich die Lage von zwei weiteren Brom-Atomen ermitteln, mit deren Hilfe sich das Modell bis zu einem R-Wert von 21,69 % nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinern ließ.

Das Hinzunehmen zweier Sauerstofflagen und die anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren von Ta und Br führte schließlich zu einem Gütefaktor von R = 15,48 %.

Aus dieser Rechnung ergaben sich physikalisch nicht sinnvolle Temperaturfaktoren für zwei Positionen. Der Übergang zu isotropen Temperaturfaktoren für diese zwei Positionen und die Einbeziehung des letzten Sauerstoff-Atoms ließ den R-Wert wieder auf 19,31 % steigen.

Die Lokalisierung des Stickstoffs des Ammonium-Ions und die isotrope Behandlung aller anisotrop nicht zu verfeinernden Temperaturfaktoren ergab den endgültigen Gütefaktor 19,23 %. Die Protonen des Ammoniak-Moleküls waren nicht zu positionieren.

Der schlechte R-Wert erklärt sich aus der geringen Qualität der zur Verfügung stehenden Kristalle. Außerdem mußte wegen ihrer unregelmäßigen Gestalt auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Bis hier war in der Raumgruppe C2/c gerechnet worden. Der Übergang zu Cc ließ den R-Wert unkontrollierbar ansteigen. Die richtige Raumgruppe war somit C2/c.

Alle Strukturparameter der Strukturanalyse sind in den Tabellen 34 - 36 zusammengefaßt. In Kap. D 7. befindet sich die Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Den berechneten Strukturfaktoren F_c liegen die Werte aus den Tab. 34 - 36 zugrunde.

Tab. 34: Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten sowie isotrope Temperaturfaktoren B in $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$.
Die Parameter B wurden mit 10^{-4} multipliziert und entsprechen dem Ansatz $\exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$.
Für Br(1), Br(2) und Br(3) wurde B nach HAMILTON [76] aus den U_{ij}-Werten gemäß $B = \frac{8\pi^2}{3}\Sigma\Sigma U_{ij}$ berechnet. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	x	y	z	B [pm^2]
Ta(1)	0	0,9637(4)	0,25	0,5(1)
Ta(2)	0,9974(2)	0,7148(3)	0,5249(3)	0,7(1)
Br(1)	0,1513(6)	0,9397(8)	0,3308(7)	2,4(6)
Br(2)	0,3457(5)	0,2135(8)	0,4520(7)	1,9(5)
Br(3)	0,3491(5)	0,7869(8)	0,3798(7)	2,3(5)
Br(4)	0	0,4220(14)	0,25	2,3(2)
O(1)	0,004(3)	0,794(6)	0,130(5)	0,9(7)
O(2)	0,001(3)	0,897(5)	0,876(4)	0,6(5)
O(3)	0	0,5	0	2,4(2)
NH_4	0,153(4)	0,556(8)	0,331(6)	1,4(8)

Tab. 35: Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome Br(1), Br(2) und Br(3) von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$.
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz
$\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2} + U_{22}\cdot k^2\cdot b^{*2} + U_{33}\cdot l^2\cdot c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^*)]$.
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12} [pm^2]
Br(1)	488(58)	4(30)	191(33)	11(25)	163(36)	37(32)
Br(2)	413(48)	22(30)	199(33)	-13(27)	101(33)	-9(31)
Br(3)	418(48)	43(31)	213(34)	44(27)	114(33)	55(31)

Tab. 36: Abstände (pm) und Winkel (Grad) in $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 34 zugrunde. Die Standardabweichungen betragen bei den Bindenden Abständen im Mittel 3 pm, bei den Winkeln 1^o. Sie beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Bindende Abstände

Ta(1) - Br(1)	253	Ta(2) - Br(2)	253
Ta(1) - O(1)	203	Ta(2) - Br(3)	257
Ta(1) - O(2)	186	Ta(2) - Br(4)	279
		Ta(2) - O(1)	186
		Ta(2) - O(2)	195
		Ta(2) - O(3)	191

Fortsetzung Tab. 36:

Nichtbindende Abstände

NH_4 - Br(4)	= 283	NH_4 - Br(2)	= 343
NH_4 - O(3*)	= 393	NH_4 - Br(3')	= 362
NH_4 - O(3)	= 376	NH_4 - Br(3'*)	= 326
NH_4 - O(1')	= 405	NH_4 - Br(1')	= 420
NH_4 - O(1)	= 372	NH_4 - Br(1'*)	= 448
NH_4 - Br(1)	= 340	NH_4 - Br(2')	= 436
NH_4 - Br(2*)	= 341	NH_4 - Br(3)	= 387

Winkel

Br(1) - Ta(1) - Br(1')	171	Br(2) - Ta(2) - Br(3)	175
Br(1) - Ta(1) - O(1)	84	Br(2) - Ta(2) - Br(4)	89
Br(1) - Ta(1) - O(1')	89	Br(2) - Ta(2) - O(1)	91
Br(1) - Ta(1) - O(2)	93	Br(2) - Ta(2) - O(2)	90
Br(1) - Ta(1) - O(2')	93	Br(2) - Ta(2) - O(3)	91
O(1) - Ta(1) - O(1')	86	Br(3) - Ta(2) - Br(4)	87
O(1) - Ta(1) - O(2')	88	Br(3) - Ta(2) - O(1)	94
O(2) - Ta(1) - O(2')	100	Br(3) - Ta(2) - O(2)	87
O(1) - Ta(1) - O(2)	173	Br(3) - Ta(2) - O(3)	91
		O(1) - Ta(2) - O(2)	103
		O(1) - Ta(2) - O(3)	103
Ta(2) - O(3) - Ta(2')	180	Br(4) - Ta(2) - O(3)	73
Ta(1) - O(2) - Ta(2)	163	Br(4) - Ta(2) - O(2)	81
Ta(1) - O(1) - Ta(2)	151	O(3) - Ta(2) - O(2)	155
Ta(2) - Br(4) - Ta(2')	130	Br(4) - Ta(2) - O(1)	176

4.3. Diskussion der Struktur von $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

$(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ ist das erste Halogenooxotantalat mit Schichtenstruktur. Bisher bekannte Verbindungen dieser Gruppe besitzen meist isolierte Anionenkomplexe (s.S. 94) oder wie das $K_2Ta_4O_9F_4$ dreidimensional eckenverknüpfte Oktaeder [135].

Im $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ sind Schichten eckenverknüpfter Oktaeder parallel zu (100) angeordnet. Die Oktaederverknüpfung erfolgt über O- und Br-Atome ausschließlich in der Oktaederbasis. Die axialen Br-Atome sind endständig gebunden. Letztere bilden Schichten, in die zusätzlich die NH_4^+-Kationen eingelagert sind (siehe Abb. 35 und 36).

Entsprechend zweier kristallographisch verschiedener Positionen der Tantal-Atome Ta(1) und Ta(2) existieren die zwei verschiedenen Koordinationsoktaeder $Ta(1)O_4Br_2$ und $Ta(2)O_3Br_3$.

Die Basisfläche des ersteren Polyeders besteht aus den Atomen O(1)/O(1')/O(2)/O(2'), die Ausgleichsebene besitzt die Gleichung (27), durch die symmetrieverknüpften Atome Br(1) und Br(1') wird die Koordination des Tantals zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Die Verzerrung kommt vor allem in der Neigung der axialen Atome Br(1) bzw. Br(1') in Richtung auf die Atome O(1) und O(1') zum Ausdruck (siehe Winkel Br(1)-Ta(1)-A in Tab. 36; A = Br(1'), O(1), O(1'), O(2), O(2'); siehe auch Abb. 37).

Die Basisfläche des zweiten Polyeders besteht aus den Atomen O(1)/O(2)/O(3)/Br(4); sie bestimmen eine Ausgleichsebene der Gleichung (28). Auch dieses Tantal-Atom ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Hier neigen sich die axialen Brom-Atome Br(2) und Br(3) auf eine Kante des Oktaeders zu. Diese Kante wird von den Atomen Br(4)-O(2) erzeugt (siehe Winkel Br(2)-Ta(2)-B, Br(3)-Ta(2)-B in Tab. 36; B = Br(2),

Br(3), Br(4), O(1), O(2), O(3); siehe auch Abb. 37).

(27) $-0{,}937x + 0{,}0006y - 0{,}3492z + 0{,}0518 = 0$

(28) $-0{,}936x + 0{,}0191y - 0{,}3514z - 0{,}0664 = 0$

Genaueres zu (27), (28) und (29) findet sich auf Seite 90.

In Tab. 37(I) sind die Ausgleichsebenen und die Abstände der Atome zur Ausgleichsebene angeführt **(siehe S. 112).**

Vergleicht man die Ta-O-Abstände im $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ (siehe Tab. 36) mit der Summe der Radien bei kovalenter Einfach- und Doppelbindung (208 und 196 pm nach PAULING [84]), so zeigt sich ein beträchtlicher π-Bindungsanteil. Er steht auch mit den beobachteten linearen bzw. fast linearen Winkeln der Ta-O-Ta-Brücken (180°, 162,5°, 151,1° - siehe Tab. 36) in Einklang (siehe Abb. 37).

Legende zu Abb. 35, Seite 108:

Schematische Darstellung der Oktaederverknüpfung des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ in Projektion senkrecht (100). Die Größe der Elementarzelle ist durch Kreuze markiert worden. (Vergleiche auch Abb. 37).

Legende zu Abb. 36, Seite 109:

Lage der NH_4^+-Ionen in den zu (100) parallelen Schichten der axialen Brom-Atome (schraffiert: verdeckt/schwarz: sichtbar). Die Basisflächenatome in 0.0 , 0.5 und 1.0 sind weggelassen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Radius der Brom-Atome um 10 % verkleinert (1,8 statt 1,96 [106]). Die Tiefe der Zeichnung entspricht einmal der Länge der Gitterkonstanten b (die Blickrichtung hier ist die gleiche wie Abb. 35 vom unteren Rand betrachtet). Allerdings liegt in Abb. 35 eine senkrechte Projektion auf (100) vor.

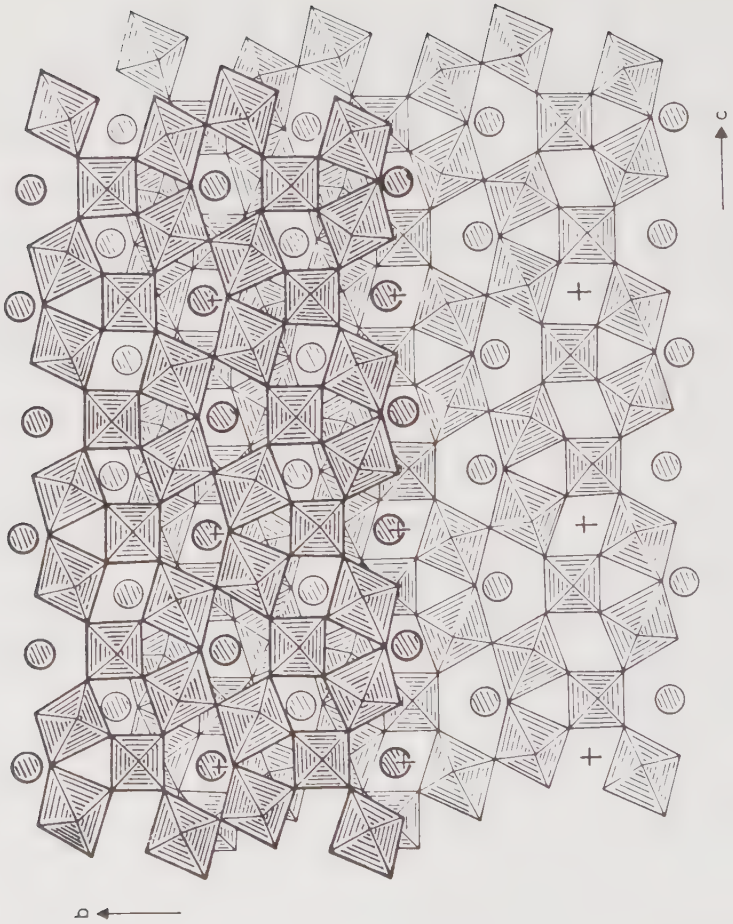


Abb. 35:

Abb. 36:

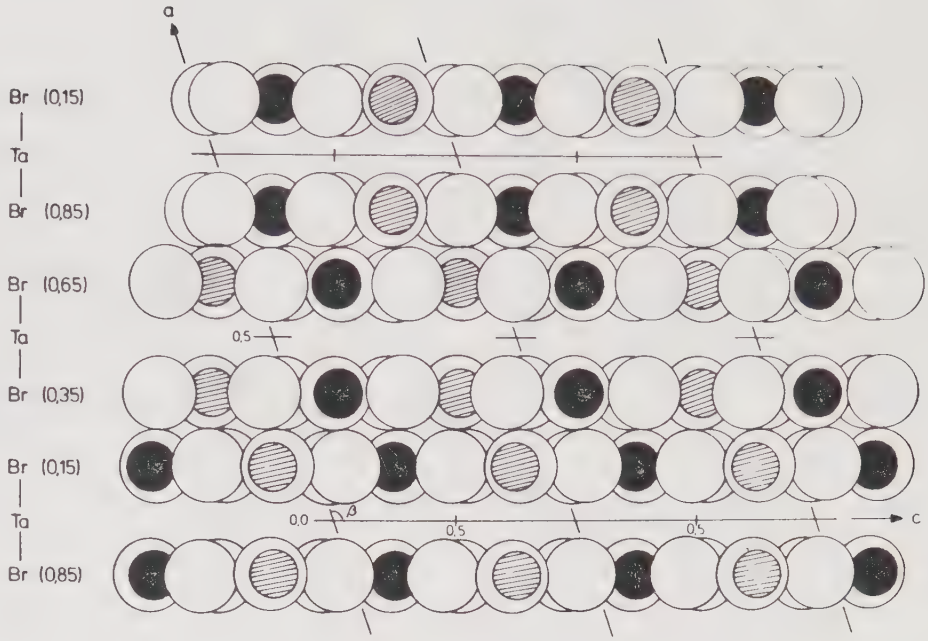


Abb. 37:

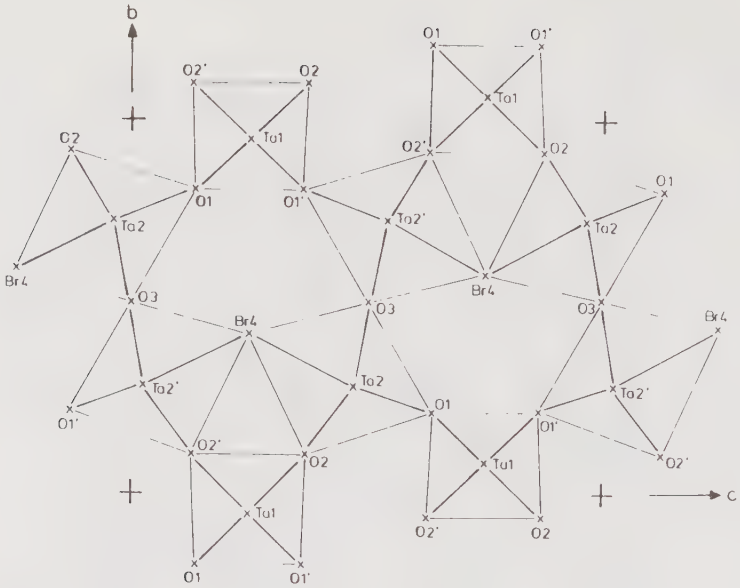

b
c
O1
O1'
O2'
O2
Ta1
O2
O2'
Ta1
O1
O1'
Ta2'
Ta2
Br4
O3
Br4
O3
O3
Br4
Ta2'
Ta2
O1'
O1
O1'
Ta2'
O2'
O2
Ta1
O2'
O2
Ta1
O1
O1'

Abb. 38:

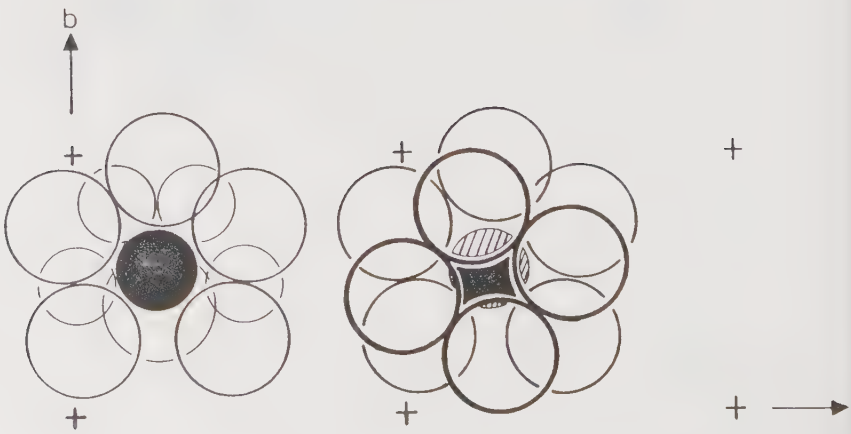

b
c

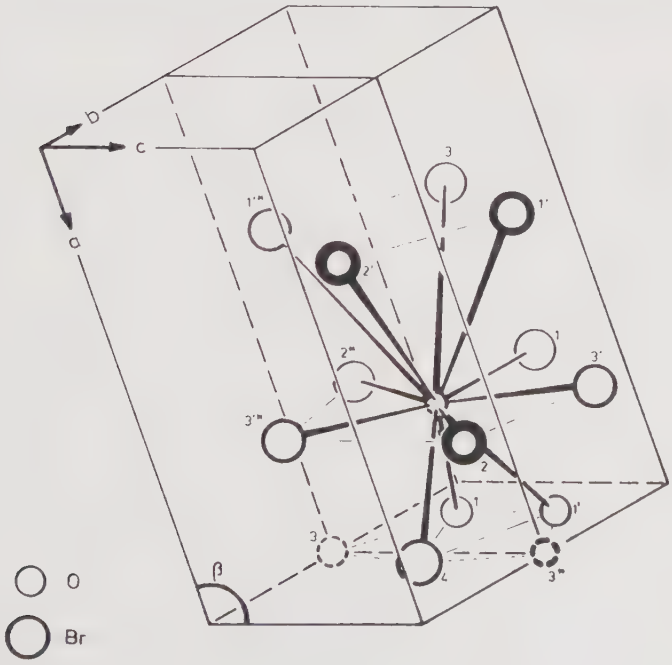
Abb. 37 (links oben):

Eckenverknüpfung der Oktaeder in ihrer Basisebene (Ta(1), Br(4) und O(3) liegen in 0.0; mit Strich versehene Atome minimal darunter, die anderen Atome minimal darüber) - Vergleiche Abb. 35.

Abb. 38 (links unten):

Umgebung des NH_4^+-Ions im $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ - Vergleiche mit Abb. 37 und 39. - Die Lage der Brom-Atome entspricht derjenigen von Abb. 36 in der Höhe 0,15 und 0,35.

Abb. 39: Koordinationspolyeder des NH_4^+-Ions im $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$



Tab. 37:

(I) Abstände zu den Ausgleichsebenen der Basisflächenatome in den Koordinationsoktaedern

$Ta(1)O_4Br_2$		$Ta(2)O_3Br_3$	
Atom	Abstand zur Ebene in pm	Atom	Abstand zur Ebene in pm
O(1)	-1,8	O(1)	-1,0
O(1')	-4,0	O(2)	0,5
O(2)	0	O(3)	1,8
O(2')	5,7	Br(4)	-1,2
Ta(1)	4,1	Ta(2)	-9,4

(II) Abstand des NH_4^+-Ions zur Ausgleichsebene Br(1)/Br(2*)/Br(3'*)/Br(2)/Br(3') (siehe Abb. 36, 38 und 39)

Atom	Abstand zur Ebene in pm
Br(1)	1
Br(2*)	-2,7
Br(3'*)	2,9
Br(2)	-2,3
Br(3')	1,2
NH_4	-0,9

Das Bindungsmodell von DUNITZ und ORGEL [85], das schon beim $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ Anwendung fand (siehe Kap. B 1.3.3.), kann auch hier herangezogen werden. Die Tantal-Sauerstoff-σ-Bindungen, die im $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ vorliegen, kommen aufgrund von Überlappungen der sp-Hybridorbitale der Sauerstoff-Atome O(1), O(2) und O(3) mit den d^2sp^3-Hybridorbitalen der Tantal-Atome Ta(1) und Ta(2) zustande. Die zwei verbleibenden p-Orbitale des Sauerstoffs überlappen mit zwei t_{2g}-Orbitalen der Tantal-Atome zusätzlich zu π-Bindungen.

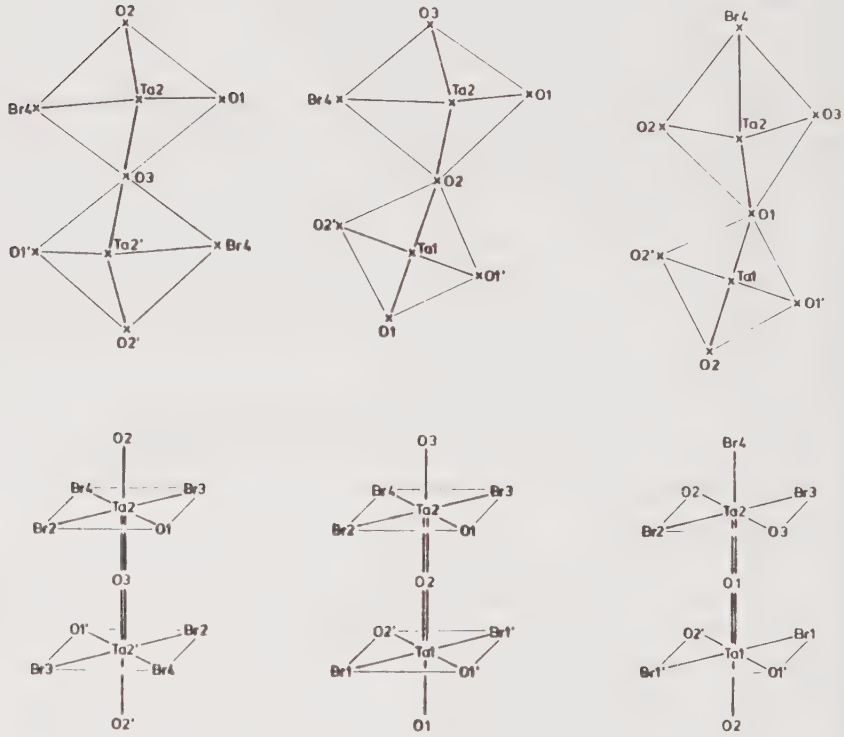
Eine Bestätigung dieser Bindungsverhältnisse ist die Schichtstruktur des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$. Die Oktaederachsen Brom-Tantal-Brom stehen fast senkrecht auf (100). Sie sind mit geringen Abweichungen untereinander parallel angeordnet. Folge davon ist die fast ideale planare Anordnung der Brom-Atome Br(1), Br(2) und Br(3) (siehe Tab. 37 (II)) mit parallelen Schichten zu (100) (siehe Abb. 36). Tatsächlich ist - wie Abb. 37 verdeutlichen soll - nur eine extrem schwache Wellung innerhalb der Schichten festzustellen.

Die nahezu ebene Anordnung aller Basis-Atome der Oktaeder (siehe Tab. 37 (I)) bedeutet, daß die Winkelung der Brückenbindungen in der Ebene parallel zu (100) erfolgt (siehe Abb. 40 oben).

Ändert man die Betrachtungsweise - verdeutlicht durch Abb. 40 unten - so ist leicht einzusehen, daß die aufgrund der Doppelbindungen starren Tantal-Sauerstoff-Tantal-Brücken ein Verdrehen der Oktaeder um diese Achse unmöglich machen. Folge davon ist - wie auch beim $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$ - eine ekliptische Anordnung der in diesem Fall äquatorialen Liganden und damit die fast ideale planare Anordnung der Oktaederschichten (siehe Abb. 36).

Die Ta-Br-Abstände zu den axialen Brom-Atomen zeigen gegenüber den zu erwartenden Werten für kovalente Einfachbindungen (248 pm [84] gegenüber 253,1 pm / 252,8 pm / 256,9 pm) eine geringfügige Verlängerung. Dies kann auf

Abb. 40: Verdeutlichung der ekliptischen Anordnung (unten) der aus Abb. 37 herausgelösten Doppel-Oktaeder (oben) unter Änderung der Blickrichtung
oben: eckenverknüpfte Oktaeder mit Brom-Tantal-Brom-Achsen
unten: spitzenverknüpfte Oktaeder mit Sauerstoff-Tantal-Sauerstoff-Achsen



die negative Ladung des $Ta_3O_5Br_7^{2-}$-Ions zurückgeführt werden, was eine zusätzliche Abstoßung der Brom-Atome zur Folge hat. Die deutliche Verlängerung der Bindung Ta(2)-Br(4) auf 278,7 pm ist eine Folge des Trans-Effektes der Ta(2)-O(1)-π-Bindung.

Die NH_4^+-Kationen liegen in den Ebenen der axialen Brom-Atome Br(1), Br(2) und Br(3) (siehe Abb. 36 und Tab. 37(II)). Die Ausgleichsebene durch die das NH_4^+-Ion umgebenden Brom-Atome hat die Gleichung (29).

(29) $\quad -0{,}9379x - 0{,}0028y - 0{,}3469z + 2{,}5587 = 0$

Wie in Abb. 35 zu sehen ist, bilden die axialen Brom-Atome (siehe Spitzen der Oktaeder) Drei-, Vier- und Fünfecke, Abb. 38 verdeutlicht, daß dem NH_4^+-Ion nur innerhalb des Fünfecks genügend Platz zur Verfügung steht. Das Koordinationspolyeder in Abb. 39 zeigt zehn Brom- und vier Sauerstoff-Atome in nächster Umgebung. Zur eigentlichen Koordinationssphäre dürften die Atome O(1'), Br(1'), Br(1'') und Br(2') mit Abständen von mehr als 400 pm nicht mehr gerechnet werden (siehe Tab. 36). Die Koordinationszahl wird also mit zehn angegeben.

D) E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente

Die Sauerstoff- und Luftfeuchtigkeitsempfindlichkeit der dargestellten Verbindungen und zum Teil der Ausgangsverbindungen macht die Anwendung einer besonderen Arbeitstechnik unter Schutzgas erforderlich.

Die verwendeten Glasgeräte wurden an einer Hochvakuum-Glasapparatur mehrere Stunden evakuiert und mit über P_2O_5 und BTS-Katalysator gereinigtem Stickstoff (99,999%) gut gespült. Die Aufbewahrung der dargestellten Verbindungen erfolgte in SCHLENK-Gefäßen unter Schutzgasatmosphäre.

2. Ausgangsverbindungen

2.1. Metallhalogenide - $TaBr_5$, $TaCl_5$, $NbBr_5$ und VBr_3

Alle Metallhalogenide wurden in direkter Reaktion durch Überleiten von Brom bzw. Chlor über die Metalle dargestellt [49, 138]. Dazu wird in einem beidseitig mit P_2O_5-Trockenrohren verschlossenen, ein Meter langem Quarzrohr mit Einschnürungen Metall-Pulver (Vanadium von SERVA; Niob und Tantal von MERCK) bei 250°C mit Brom bzw. Chlor zur Reaktion gebracht. Das gebildete Metallhalogenid wird anschließend zur Reinigung mehrmals im Brom- bzw. Chlorstrom sublimiert.

2.2. Tantal(V)-iodid - TaI_5

Tantal(V)-iodid wurde in evakuierten Glasampullen aus Tantal und Iod (MERCK) bei 355°C [52] und einem 20%-igem Iod-Überschuß dargestellt.

2.3. Sonstige verwendete Substanzen

NH_4Br, NH_4Cl und NH_4I (alle von RIEDEL DE HAEN) wurden in einem Schlenkrohr unter Vakuum mit fächelnder Bunsenbrennerflamme getrocknet.

Weiter standen VCl_3 (MERCK), I_2 (MERCK), $P(C_6H_5)_4Cl$ (SCHUCHARDT) und $P(C_6H_5)_4Br$ (MERCK-SCHUCHARDT) zur Verfügung.

3. Darstellungsmethoden

Alle Reaktionen wurden in evakuierten Glasampullen durchgeführt. Nach Ablauf der Reaktion noch vorhandenes Ammoniumhalogenid wurde durch nur teilweises Herausziehen der Ampullen aus dem Ofen in den kälteren Teil sublimiert (genaueres zu den verwendeten Apparaturen siehe [49]).

3.1. Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) und (fg)

Ca. 500 mg (0,86mmol) $TaBr_5$ werden mit ca. 675 mg (6,88 mmol) NH_4Br zur Reaktion gebracht. Der achtfache molare Überschuß des NH_4Br erwies sich als optimal. Die Darstellung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) gelingt bei 390°C und einer Reaktionszeit von 24 h, die des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) bei 400°C und 72 h.

Analysen:

Ber.	Br 65,04	Ta 29,43	N 4,55	H 0,98
Gef.	Br 64,57	Ta 30,11	N 4,01	H 1,31

3.2 Darstellung des $(NH_4)[NbNBr_3]$

Zur Darstellung des $(NH_4)[NbNBr_3]$ wurden 597 mg (1,21 mmol) $NbBr_5$ und 634 mg (6,48 mmol) bei ungefähr 300°C 16 h erhitzt. (Molverhältnis 1 : 5,35).

Analysen:

Ber.	Br 65,75	Nb 25,48	N 7,67	H 1,10
Gef.	Br 70,02	Nb 26,88	N 1,96	H 1,14

3.3. Darstellung des $(NH_4)_2NbBr_6$

$(NH_4)_2NbBr_6$ wurde durch Umsetzung von 445 mg (0,9 mmol) $NbBr_5$ und 206,5 mg (2,1 mmol) NH_4Br bei 500°C und 24 h Reaktionszeit erhalten, entsprechend einem Molverhältnis von 3 : 7.

3.4. Darstellung des $(NH_4)_3V_2Cl_9$

Im Molverhältnis von 3 : 2 wurden 154 mg (2,9 mmol) NH_4Cl und 302 mg (1,92 mmol) VCl_3 bei 400°C innerhalb 24 h zur Reaktion gebracht.

3.5. Darstellung des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$

Unter Vorgabe des Molverhältnisses zur Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g) bzw. (fg) (siehe D 3.1.) wurde die Glasampulle nach Einfüllen des $TaBr_5$ und NH_4Br einige Zeit offen gelassen, dann evakuiert und anschließend bei 400°C 24 h getempert.

3.6. Darstellung des $P(C_6H_5)_4TaCl_6$ und $P(C_6H_5)_4TaBr_6$

Beide Substanzen wurden aus dem jeweiligen Phosphoniumhalogenid und dem Metallhalogenid bei einem Molverhältnis von 1 : 1 nach 15 h Tempern bei 400°C erhalten. Dazu wurden 303 mg (0,52 mmol) $TaBr_5$ mit 419,3 mg (0,52 mmol) $P(C_6H_5)_4Br$ bzw. 318,2 mg (0,89 mmol) $TaCl_5$ mit 332 mg (0,89 mmol) $P(C_6H_5)_4Cl$ umgesetzt.

Analysen:

$P(C_6H_5)_4TaCl_6$:

Ber.	C 39,29	Cl 29,06	Ta 24,69	P 4,23	H 2,73
Gef.	C 39,99	Cl 28,84	Ta 26,10	P 2,18	H 2,89

$P(C_6H_5)_4TaBr_6$:

Ber.	Br 48,00	C 28,80	Ta 18,10	P 3,10	H 2,0
Gef.	Br 45,13	C 29,98	Ta 19,90	P 2,78	H 2,21

3.7. Reaktionen zwischen TaI_5/NH_4I und VBr_3/NH_4Br

Die Darstellungsversuche wurden mit folgenden Mengen unternommen:

TaI_5/NH_4I:	Molverhältnis	1 : 5
	Einwaage (mg)	381/338,5
	mmol	0,47/2,33
	Temperatur	400°C
	Reaktionszeit	12 - 24 h
VBr_3/NH_4Br:	Molverhältnis	2 : 3
	Einwaage (mg)	416,1/210,2
	mmol	1,43/2,1
	Temperatur	400°C
	Reaktionszeit	18 h

4. Analysenmethoden

4.1. Tantal- und Niobanalysen

Zur Bestimmung des Tantals bzw. Niobs wurden die Substanzen an Luft oder mit geringen Mengen destilliertem Wassers zu Oxidhydraten hydrolisiert. Diese werden anschließend bei 1000°C zu Ta_2O_5 und Nb_2O_5 konstant geglüht.

4.2. Brom- und Chloranalysen

Zur Bestimmung des Brom- bzw. Chlorgehalts wurden die Substanzproben nach SCHÖNINGER [139] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

4.3. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

5.1. IR- und FIR-Spektren

Zur Registrierung der IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} dienten Gitterspektralphotometer der Firmen BECKMAN (IR 12) und PERKIN-ELMER (Modell 597). Von den Substanzen wurden KBr-Presslinge bereitet. Die dargestellten Verbindungen konnten, bei Präparation der KBr-Presslinge unter N_2-Strom, ohne Zersetzung spektrometrisch registriert werden.

Die FIR-Spektren im Bereich von 700 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} wurden mit dem FOURIER-Transform-Spektrometer IFS 114 c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzenzubereitung erfolgte hierfür in Form von Polyethylen-Presslingen.

5.2. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einer Magnetwaage nach dem GOUY-Prinzip [140] durchgeführt. Hierzu wird die feinverriebene Substanz in getrocknete und geeichte Glasröhrchen mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm unter Schutzgas abgefüllt und das Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen. Die Füllhöhe muß mindestens 14 cm betragen. Man hängt das Röhrchen zwischen die Polschuhe des

Elektromagneten und mißt bei drei verschiedenen Feldstärken zwischen 4000 und 10 000 Oerstedt. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der Gleichung (30):

$$(30) \qquad \chi_{mol} = \frac{2 \cdot h \cdot MG}{m \cdot H'^2_{max}} \cdot (\Delta m - \Delta m_{Rö})$$

χ_{mol} = Molsuszeptibilität

h = Füllhöhe in cm

MG = Mol Gewicht (g/mol)

H'^2_{max} = Feldstärke in Oerstedt

Δm = Scheinbare Massendifferenz (mg)

m = Einwaage (g)

Die aus der Messung erhaltenen χ_{mol}-Werte wurden für den zu erwartenden diamagnetischen Anteil der einzelnen Ionen nach SELWOOD [141] korrigiert. Für die diamagnetische Korrektur fanden folgende Werte Verwendung ($\cdot 10^{-6} cm^3/mol$):

Ta^{5+}	Br^-	Cl^-	N^{3-}	NH_4^+	Nb^{4+}	V^{3+}
-14	-36	-26	-11,5	-11,5	-14	-10

5.3. GUINIER-Röntgendiagramme

Die Aufnahmen der Pulverdiagramme erfolgten mit einer GUINIER-Kamera, Modell FR 552, der Firma ENRAF-Nonius ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung, λ = 154,051 pm, Quarzmonochromator). Luftstabile Präparate wurden auf Tesafilm als Träger aufgebracht. Empfindliche Substanzen wurden fein verrieben in dünne Glaskapillaren (MARK-Röhrchen) von 0,3 mm Durchmesser abgefüllt und unter Schutzgas abgeschmolzen.

5.4. Heiz-GUINIER-Röntgendiagramme

Die Aufnahmen der Pulverheizdiagramme erfolgten mit einer Hochtemperatur-GUINIER-SIMON-Kamera (FR 553) der Firma ENRAF-NONIUS. Dazu wurden die Substanzen fein verrieben in 0,2 mm dünne Quarzkapillaren abgefüllt und unter Schutzgas abgeschmolzen.

5.5. Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen

Pulverdiagramme von Einkristallen wurden mit einer GANDOLFI-Kamera erhalten. Die Anfertigung der Einkristallaufnahmen erfolgte auf folgenden Geräten:

BUERGER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS
RECIPROCAL LATTICE EXPLORER der Firma STOE

Zur Vermessung der Einkristallreflexintensitäten diente ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS. In allen Fällen wurde der Kristall in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,1 oder 0,3 mm abgefüllt, die mit Paraffin zur Haftung des Kristalls präpariert waren. Das Paraffin wurde, gelöst in CCl_4, in die Kapillare eingebracht und das CCl_4 bis zur Trockne 12 Stunden lang unter Vakuum abgezogen.

6. GUINIER-Röntgendiagramme

Tab. 38: Reflexabfolge und Indizierung der fehlgeordneten Phase des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$.
Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 7,369 Å und c = 18,668 Å zugrunde.
Die Raumgruppe ist I4/mmm.

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
100	7,020	120,4	126,3	101
70	5,209	218,7	218,5	110
5	4,753	262,6	262,4	103
70	4,667	272,4	272,4	004
5	3,476	491,0	490,8	114
30	3,430	504,2	505,0	202
50	3,330	535,1	534,8	105
50	3,247	562,8	563,2	211
50	3,108	614,0	612,8	006
50	2,893	709,0	709,3	204
30	2,671	831,9	831,3	116
5	2,607	873,2	873,9	220
5	2,506	944,4	943,4	107
30	2,471	971,3	971,8	215
5	2,436	999,8	1000,2	301
5	2,333	1090,2	1092,4	310
70	2,287	1134,0	1136,3	303
5	2,130	1307,6	1307,9	118
5	2,088	1360,8	1364,7	314
5	2,077	1375,7	1380,3	217
5	2,052	1408,8	1408,7	305
30	2,032	1436,2	1437,1	321
40	1,996	1488,4	1488,1	109
30	1,865	1705,0	1705,2	316
30	1,842	1749,3	1747,8	400
5	1,793	1843,8	1845,7	325

Fortsetzung Tab. 38:

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
5	1,779	1875,0	1874,1	411
10	1,775	1921,6	1925,0	219
5	1,737	1965,0	1966,3	330
5	1,712	2023,1	2020,2	044
5	1,658	2282,1	2282,6	415
10	1,585	2362,9	2362,0	309
5	1,554	2455,9	2457,1	424
5	1,516	2580,5	2579,1	336
5	1,468	2751,6	2748,0	501
5	1,455	2804,2	2798,9	329
5	1,445	2843,3	2840,2	510
5	1,435	2880,7	2884,1	503

Tab. 39: Reflexabfolge und Indizierung der geordneten Phase des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$.
Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 7,29 Å und c = 19,16 Å zugrunde. Die Raumgruppe ist P4/mnc.

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
80	9,634	63,9	64,7	002
100	6,843	126,7	127,8	101
80	5,157	223,1	223,2	110
70	4,784	259,2	258,6	004
10	4,587	281,9	287,9	112
30	3,519	479,2	481,9	114
40	3,412	509,5	511,1	202
40	3,387	517,2	515,7	105
50	3,265	556,5	558,1	210
50	3,224	570,6	574,3	211
40	3,185	584,9	581,9	006
10	3,088	622,4	622,8	212
60	2,896	707,2	705,1	204
10	2,708	808,9	805,1	116
40	2,692	818,4	816,7	214
70	2,579	891,7	893,0	220
40	2,483	962,6	962,2	215
10	2,412	1020,1	1020,8	301
5	2,390	1038,6	1034,5	008
50	2,304	1117,2	1116,2	310
10	2,288	1133,8	1132,4	311
10	2,279	1142,1	1140,0	216
40	2,271	1150,4	1150,1	303
10	2,264	1175,6	1180,9	312
10	2,166	1264,3	1261,7	313
20	2,094	1352,6	1350,1	217
20	2,078	1373,6	1374,9	314
10	2,054	1406,9	1408,7	305

Fortsetzung Tab. 39:

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
30	2,012	1465,1	1467,3	321
60	2,004	1477,4	1474,9	226
5	1,973	1524,2	1520,3	135
10	1,927	1597,2	1596,6	323
10	1,918	1613,2	1616,4	0.0.10
70	1,869	1697,6	1698,1	316
20	1,824	1783,7	1786,0	400
5	1,800	1830,8	1839,6	1.1.10
20	1,789	1854,5	1850,6	402
20	1,769	1895,4	1897,6	410
20	1,761	1912,6	1908,3	317
20	1,709	2030,7	2033,0	326
20	1,703	2044,8	2043,1	413
5	1,625	2245,6	2243,1	327
20	1,607	2296,8	2297,1	422
20	1,583	2367,0	2367,9	406
10	1,564	2426,7	2425,5	319

Tab. 40: Reflexabfolge des Reaktionsprodukts aus dem TaI_5/NH_4I-System

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta_{gef.} \cdot 10^4$
70	7,297	111,4
100	6,510	140,0
50	6,122	158,3
20	4,198	336,6
70	3,626	451,3
70	3,251	561,3
70	3,175	588,5
100	3,142	601,0
100	2,567	900,5
50	2,191	1236,4
50	2,010	1468,2
100	1,625	2246,1
20	1,483	2698,2
10	1,362	3038,3
5	1,318	3415,8

Tab. 41: Reflexabfolge des $(NH_4)[NbNBr_3]$

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta_{gef.} \cdot 10^4$
10	10,051	58,7
20	8,211	88,0
20	6,982	121,7
40	6,680	133,0
10	5,807	175,9
10	5,175	221,5
10	5,015	235,9
10	3,783	414,6
100	3,736	425,1
10	3,697	434,0
20	3,552	470,3
20	3,330	535,1
10	3,209	576,1
100	3,118	610,0
40	2,971	672,1
70	2,910	700,8
70	2,889	710,9
10	2,840	735,8
20	2,792	761,0
10	2,712	806,8
10	2,678	827,1
10	2,568	899,4
10	2,489	957,7
10	2,454	984,9
10	2,316	1106,4
10	2,289	1132,5
20	2,267	1154,7
20	2,250	1171,5
10	2,148	1286,2
10	2,119	1321,5
10	2,107	1336,3
10	2,062	1394,7

Fortsetzung Tab. 41:

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta_{gef.} \cdot 10^4$
20	1,998	1486,7
10	1,973	1524,2
90	1,932	1589,1
10	1,896	1650,2
10	1,845	1743,6
10	1,805	1820,4
10	1,775	1883,2
10	1,691	2074,4
80	1,644	2196,1
10	1,630	2234,1
10	1,613	2279,8
10	1,601	2314,6
10	1,587	2355,3

Tab. 42: Reflexabfolge und Indizierung des $(NH_4)_2NbBr_6$. Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegt die Gitterkonstante a = 10,554 Å zugrunde. Die Raumgruppe ist Fm3m.

$I_{gef.}$ [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	$I_{ber.}$ [%]
80	6,095	159,7	159,8	111	29,4
90	5,277	213,0	213,1	200	86,7
5	3,731	426,3	426,1	220	1,8
30	3,181	586,4	586,0	311	17,2
100	3,047	639,1	639,2	222	96,0
90	2,639	852,0	852,3	400	100,0
10	2,422	1011,6	1012,1	331	7,8
40	2,360	1064,8	1065,4	420	41,0
15	2,032	1437,5	1438,2	511/333	5,8
65	1,866	1703,8	1704,6	440	66,5
15	1,785	1862,3	1864,4	531	5,7
30	1,758	1918,6	1917,7	600/442	20,6
30	1,591	2343,1	2343,8	622	36,4
30	1,523	2557,8	2556,9	444	22,7
10	1,478	2716,3	2716,7	711/551	3,1
10	1,462	2774,7	2769,9	640	9,3
5	1,374	3142,7	3142,8	731/553	3,9
5	1,320	3404,6	3409,2	800	11,0
10	1,279	3624,2	3622,2	820/644	12,7
30	1,180	4261,9	4261,5	840	33,7

Tab.43: Reflexabfolge und tetragonale Indizierung des Reaktionsprodukts im VBr_3/NH_4Br-System. Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 14,314 Å und c = 10,704 Å zugrunde.

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
5	10,765	51,2	51,8	001
10	7,416	107,9	109,7	111
20	6,381	145,7	144,8	210
100	6,032	163,1	167,6	201
5	5,533	193,8	196,6	211
10	5,389	204,3	207,1	002
20	5,108	227,4	231,6	220
5	4,136	346,8	341,3	311
20	3,710	431,1	428,1	321
5	3,404	511,9	515,1	401
5	3,218	573,0	573,0	331
90	3,108	614,1	610,9	213
80	2,859	725,8	726,7	303
70	2,631	857,0	857,5	104
10	2,480	964,4	960,0	512
40	2,378	1048,8	1046,8	522
5	2,234	1188,8	1189,9	503/433
40	2,044	1420,3	1418,8	700
5	1,986	1504,3	1505,6	640
5	1,972	1526,0	1526,3	225
30	1,843	1747,0	1741,7	722
40	1,824	1783,3	1786,9	415
5	1,790	1850,7	1853,1	800
5	1,608	2294,0	2291,9	662
10	1,598	2324,6	2327,6	406
10	1,586	2359,1	2356,6	416
10	1,492	2665,1	2668,3	922/762
10	1,470	2745,8	2742,4	175/555

Tab. 44: Reflexabfolge und Indizierung des $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$. Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 17,767 Å, b = 8,767 Å und c = 11,239 Å und β = 110,23° zugrunde. Die Raumgruppe ist C2/c.

I [%]	d [Å]	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hk l
30	8,320	85,7	85,6	20 0
20	6,884	125,2	128,5	11-1
10	5,433	201,0	205,1	20-2
50	4,722	266,1	264,6	11-2
10	4,408	305,3	302,6	40-1
50	4,177	340,1	342,3	40 0
50	4,046	362,4	362,1	02 1
100	3,389	516,6	514,1	22-2
20	3,097	618,5	621,2	31 2
10	2,957	678,6	678,1	42-2
5	2,829	741,4	740,0	40 2
10	2,753	783,0	781,1	51 1
20	2,439	997,7	997,6	51-4
10	2,379	1047,9	1049,0	42 2
30	2,017	1458,3	1458,7	33-4
5	1,948	1563,0	1562,4	40 4
5	1,894	1654,3	1654,5	91-1
5	1,613	2280,5	2280,3	73 2
10	1,485	2689,3	2689,8	93 1

7. $F_o - F_c$ - Tabellen

In den Tabellen 45 bis 48 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o den berechneten Werten F_c folgender Verbindungen gegenübergestellt:

$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(g)$	(Tab. 45)
$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}(fg)$	(Tab. 46)
$(NH_4)_3V_2Cl_9$	(Tab. 47)
$(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$	(Tab. 48)

Den einzelnen Berechnungen liegen die Atomfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [142] zugrunde.

Die Tabellen wurden gesondert abgeheftet und können bei Professor Dr. Joachim Strähle, Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen in 7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18
eingesehen werden.

8. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GUINIER	Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967
GIVER	Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

CAD 4-LP	Algol-Programm zur LORENTZ- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS, U. MÜLLER und M. WEISHAUPT, Marburg/Tübingen 1971/1976
SHELX-76	Fortran-Programm für Kristallstrukturbestimmungen, G. SHELDRICK, Cambridge 1976
SDP	"structure determination package", Firma ENRAF-NONIUS
TAALAB	Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen sowie zur Berechnung von Abständen und Winkeln, R. FUCHS, Tübingen 1977
CAAPGEO	Basic-Programm zur Berechnung von Abständen und Winkeln, I. WALKER und H.-N. ADAMS, Tübingen 1979
CAAPMAGNET	Basic-Programm zur Auswertung magnetischer Messungen, H.-N. ADAMS und W. BURGER, Tübingen 1980
ORTEP	Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line Magnetband-Zeichengerätes, C.K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory Tennesse 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P.C. HAEGELE, H. FREIBOHM und N. KRIER, Ulm-Wiblingen 1973
STRANSO	Fortran-Programm zur Umwandlung von SHELX-Ausgabedaten in ORTEP-Eingabedaten, H.-N. ADAMS, Tübingen 1979

VISSER	Automatisches Indizierungsprogramm nach P.M. DE WOLFF [143], von J.W. VISSER, Delft 1969 [144]
LAZY PULVERIX	Programm zur Berechnung theoretischer Röntgen- und Neutronenstrahlenbeugungsintensitäten, von K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE, Genf 1977

Die Rechnungen und Zeichnungen mit dem Programm TAALAB sowie die Zeichnungen mit dem Programm ORTEP wurden an der Rechenanlage CDC 3300, alle übrigen auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

Mit dem Programmpaket SDP zur Strukturbestimmung wurde auf einer PDP 11/60 gerechnet.

Die graphischen Darstellungen wurden teilweise auf einem "INTELLIGENT GRAPHICS TERMINAL" der Firma HEWLETT PACKARD Modell 2647 A erstellt.

E) ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen von Halogeniden der Metalle Vanadium, Niob und Tantal mit den entsprechenden Ammoniumhalogeniden in evakuierten Glasampullen untersucht. Im einzelnen handelt es sich um die Systeme $TaBr_5/NH_4Br$, TaI_5/NH_4I, $NbBr_5/NH_4Br$, VCl_3/NH_4Cl und VBr_3/NH_4Br. Das größte Interesse galt dabei eventuell eintretenden Ammonolysen.

Die beiden ersten Kapitel befassen sich mit den Systemen $TaBr_5/NH_4Br$ und TaI_5/NH_4I.

Im System $TaBr_5/NH_4Br$ erhält man die Verbindung $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ in einer fehlgeordneten und einer geordneten Phase, wobei sich letztere bei 575°C in Ta_3N_5 zersetzt. Die Darstellung des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) erfolgt bei 375°C; es kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe I4/mmm mit Z = 2. Die Gitterkonstanten betragen a = 736,9 pm und c = 1866,8 pm. Bei 390°C und bedeutend längerer Reaktionszeit bildet sich das $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g). Es kristallisiert ebenfalls tetragonal, jedoch in der Raumgruppe P4/mnc (Z = 2) und hat die Gitterkonstanten a = 729,0 pm und c = 1916,0 pm.

Beide Substanzen besitzen die anionische Baugruppe $Ta_2NBr_{10}^{3-}$, einen zweikernigen Komplex mit symmetrischer Ta-N-Ta-Brücke. Fünf zusätzliche Brom-Liganden ergänzen die Koordination der Tantal-Atome zu einem Oktaeder. Die äquatorialen Brom-Atome sind als Folge der Ta-N-Doppelbindungen analog den Chlor-Atomen in den Verbindungen $Re_2OCl_{10}^{4-}$ und $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ ekliptisch angeordnet, so daß die Symmetrie des Anions D_{4h} ist.

Verantwortlich für die Existenz der zwei Phasen ist die Lage der äquatorialen Brom-Atome Br(1). Im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g)

liegen sie geordnet auf der Lage 16i der Raumgruppe P4/mnc, im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(fg) besetzen sie statistisch, jeweils zur Hälfte, die Lage 32o der Raumgruppe I4/mmm. Durch die statistische Besetzung wird senkrecht zur tetragonalen Zone eine Spiegelebene auf der Winkelhalbierenden vorgetäuscht. Die Wegnahme dieser Spiegelebene bedeutet eine Symmetrie-Erniedrigung um den Index 2. Gruppentheoretisch ergibt sich, daß die Raumgruppe P4/mnc maximale Untergruppe der Raumgruppe I4/mmm ist.

Die Interpretation der IR-, FIR- und Raman-Spektren gelang durch Vergleich mit dem Spektrum des Ions HCl_2^-, zum anderen durch Darstellung der reinen N^{15}-Verbindung. Unter Annahme eines Dreimassenmodells werden die Schwingungen ν_{as}TaNTa , δTaNTa und ν_sTaNTa den Frequenzen bei 985, 735 und 228 cm^{-1} zugeordnet. Es ist dies der erste bisher unternommene Versuch, bei zweikernigen Nitrido-Komplexen mit symmetrischer Brücke eine Zuordnung der δ-Schwingung zu treffen.

Versuche im System TaI_5/NH_4I deuten die Bildung eines $Ta_2NI_{10}^{3-}$-Ions an.

Unter Verwendung von Halogeniden mit großen Kationen, wie z.B. $P(C_6H_5)_4^+$, bilden sich mit $TaCl_5$ bzw. $TaBr_5$ die Hexahalogeno-Komplexe $P(C_6H_5)_4TaCl_6$ und $P(C_6H_5)_4TaBr_6$.

Das Ammonolyseverhalten in den Systemen TaX_5/NH_4X (X = F, Cl, Br, I) läßt sich folgendermaßen zusammenfassen.

Der Einfluß der Gitterenergie bewirkt, daß zur Stabilisierung der Komplexe $TaBr_6^-$ und TaI_6^- große Kationen wie $P(C_6H_5)_4^+$ erforderlich sind. Mit NH_4^+ als Kationen werden nur Hexafluoro- bzw. Hexachloro-Komplexe, hingegen keine Hexabromo- oder Hexaiodo-Metallate gebildet. Ammonolysereaktionen mit Ammoniumhalogenid zu Nitridokomplexen werden

nur bei den Bromo- und Iodo-Komplexen beobachtet.

Ähnliches Verhalten ist im System $NbBr_5/NH_4Br$, das im dritten Kapitel beschrieben wird, festzustellen.

Bei einer Umsetzungstemperatur von ungefähr 300°C wird $(NH_4)[NbNBr_3]$ erhalten. Die Arbeiten lieferten bei weitestgehender Variation der Reaktionsbedingungen keine Einkristalle. Die Struktur wird aufgrund des IR-Spektrums und kristallchemischer Überlegungen abgeleitet. In Analogie zu $NbOCl_3$ besitzt $(NH_4)[NbNBr_3]$ eindimensionale Doppeloktaederketten. Diese sind aus Nb_2Br_6-Einheiten aufgebaut, die über asymmetrische Stickstoff-Brücken entsprechend einer Einfach- und einer Doppelbindung verbrückt sind.

Die Reaktion bei 500°C liefert in Analogie zum System $NbCl_5/NH_4Cl$ $(NH_4)_2NbBr_6$, da Niob(V) bei diesen Bedingungen leicht zu Niob(IV) reduziert wird. $(NH_4)_2NbBr_6$ kristallisiert kubisch in der Raumgruppe Fm3m (Z = 4) mit der Gitterkonstanten a = 1055,4 pm. Es liegt Isotypie zu K_2PtCl_6 vor, was durch Intensitätsberechnungen belegt wird.

Besondere Erwähnung verdient das magnetische Verhalten von $(NH_4)_2NbBr_6$. Die starke Abweichung des magnetischen Moments u_{exp} vom theoretischen spin-only-Wert u_{eff} = 1,73 B.M. für Nb^{4+} läßt sich auf eine Spin-Bahn-Kopplung zurückführen.

Beide Verbindungen - $(NH_4)[NbNBr_3]$ und $(NH_4)_2NbBr_6$ - zersetzen sich ab 650°C in NbN.

Im weiteren Teil der vorliegenden Arbeit erfolgten die Untersuchungen des Systems VCl_3/NH_4Cl.

Bis zur Bildungstemperatur des VN bei 600°C konnte keine Ammonolyse beobachtet werden. Bei 400-450°C bildet sich $(NH_4)_3V_2Cl_9$, das isotyp zu $K_3W_2Cl_9$ ist und hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die Gitterkonstanten betragen

a = 700,0 pm und c = 1763,3 pm. Die Struktur ist aus einer dichtesten Kugelpackung der NH_4^+- und Cl^--Ionen aufgebaut. Die Schichtfolge ist ABCACB, die Vanadium-Atome besetzen 2/3 der Oktaederlücken.

Die Abweichung des beobachteten magnetischen Moments μ_{exp} = 2,69 B.M. vom erwarteten spin-only-Wert für V^{3+} von μ_{eff} = 2,83 B.M. ist in einer Spin-Bahn-Kopplung begründet.

Im Gegensatz zum System VCl_3/NH_4Cl deutet sich im System VBr_3/NH_4Br, vor allem durch das IR-Spektrum belegt, eine Ammonolyse an, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Im letzten Kapitel wird die Struktur des Salzes $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$ beschrieben, das durch gezielte Hydrolyse der Ausgangsprodukte $TaBr_5$ und NH_4Br bei 400°C im System $TaBr_5/NH_4Br$ dargestellt werden kann. $(NH_4)_2Ta_3O_5Br_7$, das monoklin in der Raumgruppe C2/c (Z = 4; a = 1776,7 pm; b = 876,1 pm; c = 1123,9 pm; β = 110,23°) kristallisiert, bildet Schichten eckenverknüpfter Oktaeder parallel (100), wobei die Verknüpfung über Sauerstoff- und Brom-Atome erfolgt. Die NH_4^+-Ionen liegen in der Ebene der axialen Brom-Atome.

Die parallele Anordnung der Schichten ist offenbar auch eine Folge der Ta-O-Doppelbindungen in den Ta-O-Ta-Brücken. Sie führen, wie beim $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$(g/fg), zu weitgehend linearen Brückenbindungen mit ekliptischer Anordnung der äquatorialen Liganden sowie zu einer Anordnung aller axialen Brom-Atome nahezu senkrecht zu (100).

Die Frequenzen der NH_4^+-Ionen in allen aufgeführten Verbindungen sind im Einklang mit den Erfordernissen ihrer jeweiligen Koordinationspolyeder. Hierbei wird vor allem die Lage der Schwingung ν_3 zwischen 3235 cm^{-1} und 3140 cm^{-1} beeinflußt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] K.DEHNICKE u. J.STRÄHLE, Angew.Chem. 93, 451 (1981)

[2] N.TERAO, J.Appl.Phys.Jap. 4, 353 (1965)

[3] N.TERAO, J.Less-Common Metals 23, 159 (1971)

[4] Ya.S.UMANSKIJ, M.N.AGEER, F.Ya.LEIN, M.P.ERMAKOVA u. E.E.PAVLOV, Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater. 9, 382 (1973)

[5] G.BRAUER, J.WEIDLEIN u. J.STRÄHLE, Z.anorg.allg.Chem. 348, 298 (1968)

[6] J.STRÄHLE u. K.DEHNICKE, Z.anorg.allg.Chem. 338, 287 (1965)

[7] H.BEZLER, Dissertation, Tübingen 1980

[8] J.STRÄHLE, Z.anorg.allg.Chem. 405, 139 (1974)

[9] A.SCHMIDT, Chem.Ber. 100, 3725 (1967)

[10] M.WEISHAUPT, Dissertation, Tübingen 1977

[11] K.DEHNICKE, J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 809 (1965)

[12] K.DEHNICKE u. J.STRÄHLE, Z.anorg.allg.Chem. 339, 171 (1965)

[13] J.STRÄHLE u. H.BÄRNIGHAUSEN, Angew.Chem. 78, 450 (1966)

[14] J.STRÄHLE u. H.BÄRNIGHAUSEN, Z.anorg.allg.Chem. 357, 325 (1968)

[15] J.STRÄHLE, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1972

[16] H.OBERHAMMER u. J.STRÄHLE, Z.Naturforsch. 30a, 296 (1975)

[17] K.DEHNICKE u. U.WEIHER, Z.Naturforsch. 32b, 1484 (1977)

[18] W.LIESE u. K.DEHNICKE, Z.Naturforsch. 33b, 1061 (1978)

[19] U.KÜNZEL, Dissertation, Tübingen 1981

[20] E.A.MAATTA u. R.A.D.WENTWORTH, Inorg.Chem. 18, 2409 (1979)

[21] G.L.HILLHOUSE u. B.L.HAYMORE, J.Organomet.Chem. 162, C 23 (1978)

[22] V.GUTMANN, Z.anorg.allg.Chem. 264, 151 (1951)

[23] M.WEBSTER, Chem.Rev. 66, 87 (1966)

[24] J.BERESNEVA, G.P.GOSTERA u. A.N.KETOV, Zh.Neorg.Khim. 15, 3274 (1970), Russ.J.Inorg.Chem. 15, 1706 (1970)

[25] H.BODE u. H.v.DÖHREN, Naturwissenschaften 44, 179 (1957)
[26] H.BODE u. H.v.DÖHREN, Acta Crystallogr. 11, 80 (1958)
[27] H.FUNK u. H.BOHLAND, Z.anorg.allg.Chem. 334, 155 (1964)
[28] C.WÜSTEFELD u. J.STRÄHLE, persönliche Mitteilung
[29] J.L.HOARD, W.J.MARTIN, M.E.SMITH u. J.F.WHITNEY, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3820 (1954)
[30] R.E.EBERTS u. F.X.PINK, J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 457 (1968)
[31] C.W.BALKE, J.Amer.Chem.Soc. 27, 1140 (1905)
[32] Yu.A.BUSLAEV, M.A.GLUSHKOVA u. M.M.SHUSTOROVICH, Izv.Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater. 2(12), 2120 (1966) Inorg.Mater. 2, 1833 (1966)
[33] M.A.GLUSHKOVA, M.M.JERAHOVA u. Ya.A.BUSLAEV, Zh.Neorg. Khim. 10, 2376 (1965), Russ.J.Inorg.Chem. 10, 1290 (1965)
[34] M.A.GLUSHKOVA u. M.M.EVTEEVA, Zh.Neorg.Khim. 6, 18 (1961), Russ.J.Inorg.Chem. 6, 9 (1961)
[35] Yu.A.BUSLAEV, Yu.Ya.KHARITONOV u. S.M.SINITSYNA, Zh.Neorg.Khim. 10, 533 (1965), Russ.J. Inorg.Chem. 10, 287 (1965)
[36] Yu.A.BUSLAEV, S.M.SINITSYNA, M.A.GLUSHKOVA, M.M.ERSHOVA u. M.A.POLIKARPOVA, Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater. 1, 498 (1965), Inorg.Mater. 1, 458 (1965)
[37] J.S.MOROZOV u. D.Ya.TOPYGIN, Zh.Neorg.Khim. 3, 1637 (1958), Russ.J.Inorg.Chem. 4, 221 (1959)
[38] K.W.BAGNALL u. D.BROWN, J.Chem.Soc. 1964, 3021
[39] M.WEISHAUPT, Diplomarbeit, Karlsruhe 1973
[40] H.HENKE, E.BUSCHMANN u. H.BÄRNIGHAUSEN, Acta Crystallogr. B 29, 2622 (1973)
[41] H.BÄRNIGHAUSEN, persönliche Mitteilung
[42] G.BRAUER u. J.WEIDLEIN, Angew.Chem. 77, 218 (1965)
[43] J.STRÄHLE, Z.anorg.allg.Chem. 402, 47 (1973)
[44] G.BRAUER, J.WEIDLEIN u. J.STRÄHLE, Z.anorg.allg.Chem. 348, 298 (1966)
[45] J.C.GILLES, C.R.Acad.Sci. 266, 546 (1968)
[46] G.BRAUER u. E.MOHR-ROSENBAUM, Monatsh.Chem. 102 (5), 1311 (1971)

[47] R.KIEFFER, P.ETTMAYER, M.FREUDHOFMAIER u. J.GATTERER, Monatsh.Chem. 102 (2), 483 (1971)

[48] M.A.GLUSHKOVA, M.M.ERSHOVA u. Yu.A.BUSLAEV, Izv.Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater. 3, 2259 (1967), Inorg.Mater. 3, 1971 (1967)

[49] K.-P.FRANK, Staatsexamensarbeit, Tübingen 1976

[50] H.MACK, Protokoll zum Anorg.-Fortgeschrittenen-Praktikum I, Tübingen 1978

[51] F.FAIRBROTHER, Halides of niobium and tantalum in Halogen Chemistry, Ed. V.GUTMANN, Vol.1, p. 123, Academic Press, London (1966)

[52] F.FAIRBROTHER, The Chemistry of Niobium and Tantalum, Elsevier, London (1967)

[53] J.H.CANTERFORD u. R.COLTON, Halides of the Second and Third Row Transition Metals, Wiley and Sons, London (1968)

[54] D.BROWN u. P.J.JONES, J.Chem.Soc. A 1967, 247

[55] G.A.OZIN, G.W.A.FOWLES, D.J.TIDMARSH u. R.A.WALTON, J.Chem.Soc. A 1969, 642

[56] G.HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York (1945)

[57] K.NAKAMOTO, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York 1977, 3. Auflage

[58] E.L.WAGNER u. D.F.HORNIG, J.Chem.Phys. 18, 296 (1950)

[59] E.L.WAGNER u. D.F.HORNIG, J.Chem.Phys. 18, 305 (1950)

[60] H.GÜNZLER u. H.BÖCK, IR-Spektroskopie, Weinheim 1975, S. 30

[61] M.EPPLE, Dissertation, Tübingen 1978

[62] H.SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966)

[63] R.MATTES, M.MOUMEN u. J.PERNOLL, Z.Naturforsch. 30b, 210 (1975)

[64] J.C.EVANS u. G.Y.-S.LO, J.Phys.Chem. 70, 11 (1966)

[65] D.J.HEWKIN u. W.P.GRIFFITH, J.Chem.Soc. A 1966, 472

[66] W.P.GRIFFITH, J.Chem.Soc. A 1969, 211

[67] W.P.GRIFFITH, Coord.Chem.Rev. 8, 369 (1972)
[68] J.S.FILIPPO,Jr., R.L.GRAYSON u. H.J.SNIADOCH, Inorg. Chem. 15, 269 (1976)
[69] R.J.H.CLARK, M.L.FRANKS u. P.C.TURTLE, J.Amer.Chem.Soc. 99, 2473 (1977)
[70] J.SALA-PALA, J.Y.CALVES, J.E.GUERCHAIS, S.BROWNSTEIN, J.C.DEWAN u. A.J.EDWARDS, Can.J.Chem. 56, 1545 (1978)
[71] M.J.CLEARE u. W.P.GRIFFITH, J.Chem.Soc. A 1970, 1117
[72] K.DEHNICKE u. H.PRINZ, Z.anorg.allg.Chem. 490, 171 (1982)
[73] J.-P.DELOUME, G.DUC u. G.THOMAS-DAVID, Bull.Soc.Chim.Fr. 2/3, 129 (1981)
[74] International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1959
[75] C.J.E.KEMPSTER u. H.LIPSON, Acta Crystallogr. B28, 3674 (1972)
[76] W.C.HAMILTON, Acta Crystallogr. 12, 609 (1959)
[77] A.M.MATHIESON, D.P.MELLOR u. N.C.STEPHENSON, Acta Crystallogr. 5, 185 (1952)
[78] J.C.MORROW, Acta Crystallogr. 15, 851 (1962)
[79] J.C.DEWAN, A.J.EDWARDS, J.Y.CALVES u. J.E.GUERCHAIS, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977, 978
[80] R.COLTON u. G.G.ROSE, Aust.J.Chem. 21, 883 (1968)
[81] F.A.COTTON u. R.C.NAJJAR, Inorg.Chem. 20, 1867 (1981)
[82] K.-F.TEBBE u. H.G.v.SCHNERING, Z.anorg.allg.Chem. 396, 66 (1973)
[83] F.WELLER, W.LIEBELT u. K.DEHNICKE, Angew.Chem. 92, 211 (1980)
[84] L.PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York 1960
[85] J.D.DUNITZ u. L.E.ORGEL, J.Chem.Soc. 1953, 2594
[86] M.H.CHISHOLM, F.A.COTTON u. M.W.EXTINE, Inorg.Chem. 17, 2000 (1978)
[87] W.A.NUGENT u. R.L.HARLOW, J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1975, 579
[88] F.A.COTTON u. W.T.HALL, Inorg.Chem. 17, 3525 (1978)
[89] M.CHIECHANOWICZ u. A.C.SKAPSKI, J.Chem.Soc. A 1971, 1792

[90] R.J.D.GEE u. H.M.POWELL, J.Chem.Soc. A 1971, 1795

[91] W.R.SCHEIDT, D.A.SUMMERVILLE u. J.A.COHEN, J.Amer.Chem. Soc. 98, 6623 (1976)

[92] J.NEUGEBÜSER u. H.WONDRATSCHEK, Minimal supergroups of the space groups, Aachen-Karlsruhe 1970

[93] J.NEUGEBÜSER u. H.WONDRATSCHEK, Maximal subgroups of the space groups, Karlsruhe-Kiel 1977

[94] H.BÄRNIGHAUSEN, Match, Communications in mathematical Chemistry, MATCDY 9, 139 (1980)

[95] I.R.BEATTIE, T.R.GILSON u. G.A.OZIN, J.Chem.Soc. A 1968, 2765

[96] M.HOERNER, Diplomarbeit, Tübingen 1983

[97] D.E.SANDS, A.ZALKIN u. R.E.ELSON, Acta Crystallogr. 12, 21 (1965)

[98] I.WALKER, Dissertation, Tübingen 1980

[99] H.HESS u. H.HARTUNG, Z.anorg.allg.Chem. 344, 157 (1966)

[100] J.STRÄHLE, Z.anorg.allg.Chem. 375, 238 (1970)

[101] W.LIESE, K.DEHNICKE, I.WALKER u. J.STRÄHLE, Z.Naturforsch. 34b, 693 (1979)

[102] E.SCHWEDA, Dissertation, Tübingen 1981

[103] K.DEHNICKE u. N.KRÜGER, Z.Naturforsch. 33b, 1242 (1978)

[104] J.STRÄHLE, U.WEIHER u. K.DEHNICKE, Z.Naturforsch. 33b, 1347 (1978)

[105] W.MUSTERLE, J.STRÄHLE, W.LIEBELT u. K.DEHNICKE, Z.Naturforsch. 34b, 942 (1979)

[106] F.W.KÜSTER, A.THIEL u. K.FISCHBECK, Logarithmische Rechentafeln, 101. Auflage (1972), Walter de Gruyter, Berlin-New York

[107] G.W.FOWLES, D.J.TIDMARSH u. R.A.WALTON, Inorg.Chem. 8, 631 (1969)

[108] A.WEISS u. H.WITTE, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1973, Kap. 5 - Paramagnetismus, S 156f., S 168f.

[109] E.FEURER, Protokoll zum Anorg.-Fortgeschrittenen-Praktikum I, Tübingen 1981

[110] G.PAUSEWANG, "Einführung in die Methoden der Anorganischen Strukturchemie von Festkörpern und Molekülen" (Festkörperchemischer Teil: Einkristall- und Magnetische Methoden) - Begleittext zur Vorlesung, S. 21ff.

[111] T.M.DUNN, Trans.Faraday Soc. 57, 1441 (1961)

[112] M.KOTANI, J.Phys.Soc.Japan 4, 293 (1949)

[113] J.R.CAMPBELL u. R.J.H.CLARK, Molecular Physics 36, 1133 (1978)

[114] R.J.H.CLARK u. D.BROWN, The Chemistry of Vanadium, Niobium and Tantalum, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Volume 20, Pergamon Press Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Braunschweig 1975

[115] P.J.McCARTHY, J.C.LAUFFENBURGER, M.M.SCHREINER u. D.C.ROHRER, Inorg.Chem. 20, 1571 (1981)

[116] G.J.WESSEL u. D.J.W.IJDO, Acta Crystallogr. 10, 466 (1957)

[117] A.T.CASEY u. R.J.H.CLARK, Inorg.Chem. 7, 1598 (1968)

[118] P.C.CROUCH, G.W.A.FOWLES u. R.A.WALTON, J.Chem.Soc. A 1969, 972

[119] R.SAILLANT u. R.A.D.WENTWORTH, Inorg.Chem. 7, 1606 (1968)

[120] I.E.GREY u. P.W.SMITH, Aust.J.Chem. 22, 1627 (1969)

[121] K.P.LÖRCHER, Dissertation, Tübingen 1977

[122] V.FERNANDEZ u. K.DEHNICKE, Naturwissenschaften 62, 181 (1975)

[123] R.W.G.WYCKOFF, Crystal Structures, Second Edition, Volume 3, Interscience Publishers, New York - London - Sydney S. 474ff.

[124] D.H.GUTHRIE, G.MEYER u. J.D.CORBETT, Inorg.Chem. 20, 1192 (1981)

[125] J.DARIET, Rev.Chim.Miner. 18, 27 (1981)

[126] R.SAILLANT, R.B.JACKSON, W.E.STREIB, K.FOLTING u. R.A.D.WENTWORTH, Inorg.Chem. 10, 1453 (1971)

[127] O.LINDQVIST, Acta Chem.Scand. 22, 2943 (1968)

[128] W.H.WATSON, Jr. u. J.WASER, Acta Crystallogr. 11, 689 (1958)

[129] A.F.WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Fourth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975

[130] B.J.RUSS u. G.W.A.FOWLES, J.Chem.Soc. A 1967, 517

[131] R.E.McCARLEY u. J.W.RODDY, Inorg.Chem. 3, 60 (1964)

[132] H.SCHÄFER u. L.ZYLKA, Z.anorg.allg.Chem. 338, 309 (1965)

[133] G.PAUSEWANG, Z.Naturforsch. 29b, 49 (1974)

[134] J.SALA-PALA, J.E.GUERCHAIS u. A.J.EDWARDS, Angew. Chem. 94, 876 (1982)

[135] J.-P.CHAMINADE, M.VLASSE, M.POUCHARD u. P.HAGENMÜLLER, Bull.Soc.Chim.Fr. 9/10, 1791 (1974)

[136] W.P.GRIFFITH u. T.D.WICKINS, J.Chem.Soc. A, 1966, 1087

[137] H.STAMMREICH, D.BASSI, O.SALA u. H.SIEBERT, Spectrochim. Acta 13, 192 (1958)

[138] G.BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Band, 2. Aufl. Stuttgart 1962, S. 1103, S. 1140, S. 1143, S. 1148

[139] W. SCHÖNINGER, Microchim. Acta 1955, 123

[140] D.BABEL u. D.GREIFENEDER, Chem.-Ing.-Tech. 39, 812 (1967)

[141] P.W.SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York 1956

[142] D.T.CROMER u. J.B.MANN, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968)

[143] P.M.DE WOLFF, Acta Crystallogr. 10, 590 (1957)

[144] J.W.VISSER, J.Appl.Cryst. 2, 89 (1969)

Meine akademischen Lehrer waren:

H.Bärnighausen, E.Bayer, W.Buckel, G.Denk, H.Fischer, G.Fritz, W.Grölz, K.-P.Hadeler, H.Hagenmaier, M.Hanack, H.Heuser, H.Hopf, G.Jung, S.Kemmler-Sack, K.Krogmann, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, R.Lingenberg, I.-P.Lorenz, W.Massa, H.Meier, E.Mues, H.Musso, K.Nickel, G.Pausewang, W.Rundel, U.Schindewolf, P.Schmid, U.Schober, G.Schröder, H.Schwarz, H.Stegmann, M.Stieglitz, J.Strähle, H.Suhr, W.Voelter, A.Voigt, H.Volz, W.Walter, H.Wielandt, H.Wittich, A.Wolf, W.Zeil.

[129] A.F.WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Fourth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975

[130] B.J.RUSS u. G.W.A.FOWLES, J.Chem.Soc. A 1967, 517

[131] R.E.McCARLEY u. J.W.RODDY, Inorg.Chem. 3, 60 (1964)

[132] H.SCHÄFER u. L.ZYLKA, Z.anorg.allg.Chem. 338, 309 (1965)

[133] G.PAUSEWANG, Z.Naturforsch. 29b, 49 (1974)

[134] J.SALA-PALA, J.E.GUERCHAIS u. A.J.EDWARDS, Angew. Chem. 94, 876 (1982)

[135] J.-P.CHAMINADE, M.VLASSE, M.POUCHARD u. P.HAGENMÜLLER, Bull.Soc.Chim.Fr. 9/10, 1791 (1974)

[136] W.P.GRIFFITH u. T.D.WICKINS, J.Chem.Soc. A, 1966, 1087

[137] H.STAMMREICH, D.BASSI, O.SALA u. H.SIEBERT, Spectrochim. Acta 13, 192 (1958)

[138] G.BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Band, 2. Aufl. Stuttgart 1962, S. 1103, S. 1140, S. 1143, S. 1148

[139] W. SCHÖNINGER, Microchim. Acta 1955, 123

[140] D.BABEL u. D.GREIFENEDER, Chem.-Ing.-Tech. 39, 812 (1967)

[141] P.W.SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York 1956

[142] D.T.CROMER u. J.B.MANN, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968)

[143] P.M.DE WOLFF, Acta Crystallogr. 10, 590 (1957)

[144] J.W.VISSER, J.Appl.Cryst. 2, 89 (1969)

Meine akademischen Lehrer waren:

H.Bärnighausen, E.Bayer, W.Buckel, G.Denk, H.Fischer, G.Fritz, W.Grölz, K.-P.Hadeler, H.Hagenmaier, M.Hanack, H.Heuser, H.Hopf, G.Jung, S.Kemmler-Sack, K.Krogmann, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, R.Lingenberg, I.-P.Lorenz, W.Massa, H.Meier, E.Mues, H.Musso, K.Nickel, G.Pausewang, W.Rundel, U.Schindewolf, P.Schmid, U.Schober, G.Schröder, H.Schwarz, H.Stegmann, M.Stieglitz, J.Strähle, H.Suhr, W.Voelter, A.Voigt, H.Volz, W.Walter, H.Wielandt, H.Wittich, A.Wolf, W.Zeil.

L E B E N S L A U F

Name	Klaus-Peter Frank
Geboren	12. Juli 1953 in 8550 Forchheim/Ofr.
Eltern	Wilhelm Frank Ingeborg Frank, geb. Harbauer
Volksschule	Staufer- und Klösterle-Schule in Schwäbisch Gmünd von Ostern 1960 bis Ostern 1964
Gymnasium	Parler-Gymnasium in Schwäbisch Gmünd von Ostern 1964 bis Sommer 1972
Abitur	22. Juni 1972 am Parler-Gymnasium
Hochschule	Universität Karlsruhe (TH) vom WS 1972/73 bis WS 1974/75 Fachrichtung Chemie/Mathematik Lehramt Universität Tübingen vom SS 1975 bis SS 1978 Fachrichtung Chemie/Mathematik Lehramt vom WS 1978/79 bis WS 1981/82 Fachrichtung Promotion Chemie
1. Staatsexamen	30. Mai 1978 in Tübingen, Wissenschaftliche Arbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Professor Dr. J.Strähle über das Thema "Reaktionen und Verbindungen im System $TaBr_5$-NH_4Br"
Doktorarbeit	von Mai 1977 bis Juli 1981 Anfertigung der vorliegenden Dissertation über "Ammonolysereaktionen von Halogeniden der Elemente Vanadium, Niob und Tantal" unter Anleitung von Professor Dr. J.Strähle
Assistententätigkeit	vom 1.9.79 bis 30.6.81 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
Referendariat	von August 1981 bis Januar 1983 am Staatlichen Seminar für Schulpädagogik (Gymnasien) Tübingen
2. Staatsexamen	14. Januar 1983 in Tübingen
Fertigstellung der Doktorarbeit	Februar 1983 bis Juni 1983

Druck und Gesamtherstellung:
H. Hummel, Bismarckstr. 116/6
D-7410 Reutlingen, Tel. 07121/45377